

太陽電池用高純度シリコンの新しい製造法 (IV)

島宗孝之[†]・石澤伸夫[‡]・日比野 寿[‡]・荒木 規[‡]

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

[‡]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関する 2007 年度の研究成果を報告する。今年度は、反応塔内のガス圧を大気に対してわずかな正圧を保持すること、原料供給量の増量、合成シリコンの収率の増加などを念頭において実験を行った。まず、条件として、四塩化ケイ素を液状のまま反応に供することを試みた。更に、シリコン結晶の系内における成長条件の検討を行った。液状四塩化ケイ素の直接投入は反応を安定させた。本実験で行った濃厚雰囲気下におけるシリコンの生産量は、直径わずか 30mm の反応管であるにもかかわらず、連続運転を仮定すると年 2 トンに相当する。また、反応管内の温度制御を工夫することにより、シリコンの粒成長を制御できる可能性を見いだした。今後は連続運転プロセスの改善と生成シリコンの純度向上を目指す。

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

T. Shimamune[†], N. Ishizawa[‡], H. Hibino[‡] and T. Araki[‡]

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

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

New reactor system for the synthesis of high-purity silicon for solar-cell application was investigated in order to realize continuous and stable operations under well-defined conditions. New experimental conditions, where SiCl_4 liquid was directly supplied to the high temperature reactor, were examined together with the reactor temperature and its distribution. Reactors with two different lengths were constructed for this purpose. It was found that a high production capacity of approximately 2 ton-Si/ year was possible under continuous operation using a tube reactor of only 30 mm in diameter. Grain growth control of silicon was also examined successfully. Refinement of the process conditions and improvement of the purity of silicon are the future subjects.

1. はじめに

亜鉛還元によるシリコンの製造法は古くから知られているが、現在ではトリクロロシランの水素還元・CVD法が半導体用の高純度シリコンの製造に主として行われている。これと比較して亜鉛還元法ははるかに省エネルギープロセスである¹⁾。一方、亜鉛還元法で製造されるシリコンの純度は 6N～7N であり、水素還元・CVD法で製造されるものよりも純度が低いといわれている。6～7N の純度は電子デバイス用としては確かにやや不十分ではあるが、大量のシリコンを必要とする太陽電池用としては十分であるとされる。

亜鉛還元法には省エネルギーという大きな利点がありながら、いまだ実用化に到っていない。筆者らは、この技術の実用化を目指し、連続製造技術とその条件を見出すことを目的として研究をすすめている。これまでに、小型の反応管を用いた亜鉛還元装置を用いて繊維状のシリコン単結晶の生成を確認し、この方法が高純度シリコ

ン製造につながる可能性を指摘した¹⁾。この過程で四塩化ケイ素と亜鉛ガスとの反応は極めて早いことを見出した。シリコンの生成条件について種々の検討を行ったところ、バッチ的な運転条件の下では、系内におけるガス流速によってシリコンの形態や生成量が変化することがわかってきた。また、連続運転に移行するための条件として、供給する全ての原料を予めガス化し、雰囲気ガスであるアルゴンと共に供給して系の安定化を図ることを試み、繊維状のシリコンの生成条件を見出すべく更に検討を進めてきた。

それらの実験を通じて繊維形状を有する十分に発達したシリコンは得られなかったものの、シリコンの晶出の様子は反応部の温度にも大きく影響することがわかった。従来の方法では反応に関与しない雰囲気ガスを相当量流しているにもかかわらず、系内の圧力変動が起こりやすく、系自体に大きな負圧が生じて大気を吸い込み、生成したシリコンの一部が酸化し、シリコンの収率が極端に落ちることがあった²⁾。つまり本反応系の難しいところ

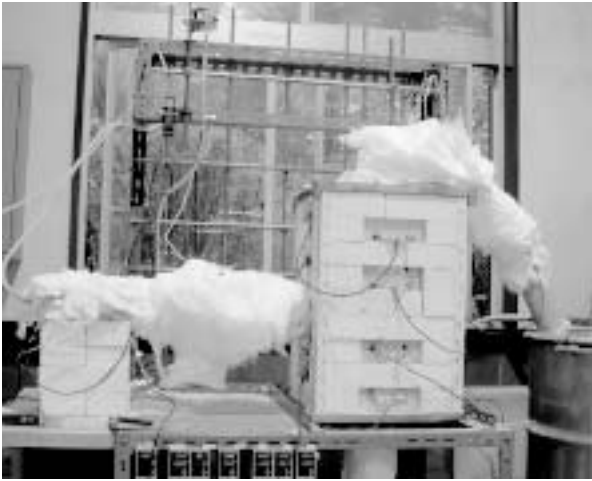


写真 1 合成装置 B

は、完全な気相反応にすると反応が極めて早く、瞬間的に四塩化ケイ素が消費され、系内に大きな負圧を生じること、またこれに伴い系内のガス流が不安定になることである。一方で、装置を少し大型化した試験への移行を試みた。しかし原料供給のメカニズムの問題などもあって運転条件の最適化が出来ず、場合によってはシリコンすら出てこなくなるということもあった³⁾。

このような反省から、今年度は装置を再び小型化して条件の把握に集中し、連続運転の可能性について検討した。今年度の実験では、高温液体と高温気体の反応とも呼ぶべき方法を試みた。これは原料の投入量を十分に確保できるという点でも都合がよい。本報告ではこれらの結果を報告すると共に連続運転の可能性について考察する。

2. 実験

四塩化ケイ素の亜鉛還元によるシリコンの製造は

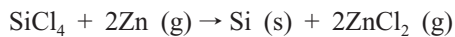


写真 2 合成装置 C

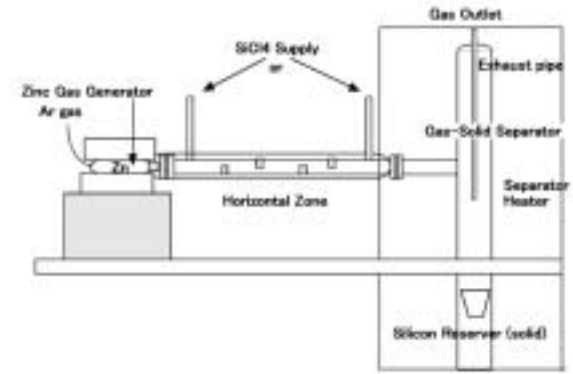
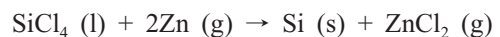


図 1 合成装置 A, B

で示され、高温気相反応では 3 分子の気体から 2 分子の気体が生成する。また、原料である SiCl_4 は沸点が 57°C と低く、反応温度である 1000°C 前後ではその蒸気圧が他のガス成分である Zn や ZnCl_2 と比較して極端に大きくなり、反応時に大きな圧力変動を引き起こす可能性がある²⁾。これらにより生じる可能性のある大きな圧力変動を避けるために、四塩化ケイ素を液状のまま反応場に送り込むことを試みた。これは初期の試験において 1200°C の雰囲気中に四塩化ケイ素を液滴で加えた場合、液滴は部分的に蒸発しながらも、反応塔の底部まで達してしまうこと、またそこに亜鉛ガスがあればそれと反応することなどの観察結果に基づく。液滴は落ちる途中で全て反応するので、液体として系内へ供給することが可能である。これは、反応自身が極めて早いこと、また四塩化ケイ素が蒸発する前に亜鉛と反応している可能性が大きいからであろう。

このような反応場が利用できるとすると、その反応式は



となり、気相は $2\text{Zn (g)} \rightarrow 2\text{ZnCl}_2 \text{ (g)}$ のみで、反応による圧力変動を最小限に押さえることができる。更に圧力変動が小さくなれば、圧力変動対策として加える必要のあった雰囲気ガスを最小限にすることができる。これにより、より多くの反応物質の投入が可能となり、反応装置の小型化と省エネルギー化に資すると期待される。

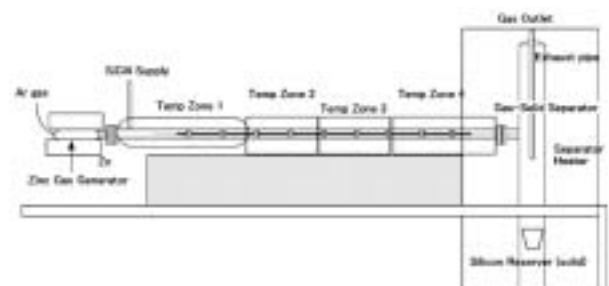


図 2 合成装置 C

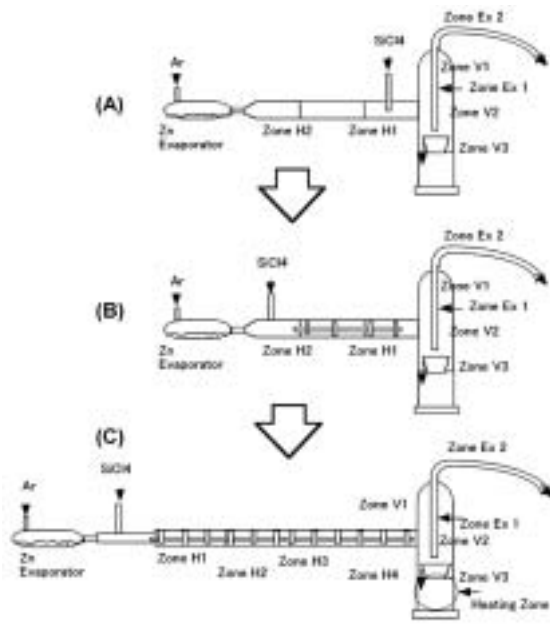


図3 合成装置の変遷

今回作製した反応装置BおよびCの運転中の様子を写真1及び写真2に示す。写真1は水平部分で反応を行い、垂直部分で生成したシリコンを成長させ、ガスと分離させることを念頭においた装置で、その概略を図1に示す(装置AおよびBに共通)。写真2は水平部を長くし、内部に邪魔板を入れて水平反応塔内で反応・生成したガス及び反応物の流れを乱流とし、結晶の成長を促進させ、更に垂直部分で固気分離を行なわせようとの意図のもとに設計した装置Cである。装置の概略を図2に示す。

亜鉛原料としては、直径2mmの4.5-5Nの亜鉛ワイヤーを用いた。この亜鉛はあらかじめカットして亜鉛蒸

発槽に入れた。またシリコン原料である四塩化ケイ素は分液ロートに入れ、PVCホースを介して上部から重力により投入するようにした。投入量の調整は装置上部に置いた分液ロートのバルブとPVCホースに設けたチューブストップによって行った。

装置内に予め投入した亜鉛は加熱されて亜鉛ガスとなる。ガス量の調整は蒸発槽の温度を変えることによって行った。投入する亜鉛量が蒸発槽の大きさによって限定を受けるためにバッチ運転となる。反応終了後も加熱を約1時間続けて、内部に残留する亜鉛その他の揮発物が完全になくなるようにした。

亜鉛の投入量はいずれも300gから500gであり、20分から30分で全量がガス化し、反応に供された。装置Cでは、当初は亜鉛蒸発槽の大きさが十分でなかったため、亜鉛の供給が不足する事態が生じた。そこで実験の後半では装置Bに使用したと同じ亜鉛蒸発槽を使用するようにした。装置Bでは直径120mmの平板型の亜鉛蒸発部を使用したために400gから500gの亜鉛を短時間に供給することが出来た。なお図1の装置では四塩化ケイ素の投入口を亜鉛供給側に移動して反応・成長をある程度水平部で行うことも試みた(装置B)。使用した装置A-Cの変遷についての模式的な関係を図3に示す。

四塩化ケイ素の一バッチあたりの投入量は200gとした。なお四塩化ケイ素200gに対する亜鉛の理論消費量は、約150gであるので、亜鉛が過剰になっている。これは亜鉛が装置内に置かれていて消費速度の制御が難しいことと、および四塩化ケイ素全量を実験中に完全に消費させることが理由である。

雰囲気ガスとして系内に0.2から0.5l/minのアルゴンガスを送り、系内のガスや生成物の酸化を防ぐようにし

Table 1. Experimental results.

| Run NO. | Date (mm/dd/yy) | System | Temperature(°C) | | | | | | | | | Silicon formation | | | | notes |
|---------|-----------------|--------|--------------------|-------|-------|------|------------------|-------|-------|-----------------|---------------|-------------------|------------|------|----|-------|
| | | | Horizontal reactor | | | | Vertical reactor | | | Horizontal (*1) | Vertical (*1) | Ex. 1 (*1) | Ex. 2 (*1) | | | |
| | | | No. 1 | No. 2 | No. 3 | No.4 | No. 1 | No. 2 | No. 3 | | | | | | | |
| 5 | 02/01/07 | A | | 1050 | | | 1100 | 1100 | 1150 | none | ● | none | none | none | *2 | |
| 6 | 03/15/07 | A | | 1050 | | | 1150 | 1150 | 1150 | none | none | none | none | *3 | | |
| 7 | 04/03/07 | A | | 1050 | | | 1150 | 1150 | 1150 | ● | choke | ● | none | *4 | | |
| 8 | 05/18/07 | A | | 1050 | | | 1150 | 1150 | 1150 | ● | none | | ●●● | *5 | | |
| 9 | 06/06/07 | A | | 1000 | | | 1000 | 1000 | 1100 | ●● | ●●● | | ●●● | | | |
| 10 | 07/11/07 | B | | 930 | | | 1050 | 1050 | 1150 | ●● | ● | ●●● | ●●● | | | |
| 11 | 07/25/07 | B | | 1030 | | | 1050 | 1050 | 1150 | ● | ●● | ●● | ●●● | | | |
| 16 | 10/24/07 | C | 1050 | 1000 | 1000 | 1000 | 1120 | 1120 | 1100 | ●● | ●● | ●●● | ●●● | | | |
| 17 | 10/01/07 | C | 1100 | 1000 | 930 | 930 | 1150 | 1150 | 1080 | ●● | none | none | ●●● | | | |
| 18 | 11/15/07 | C | 1100 | 1050 | 1050 | 1050 | 1100 | 1100 | 1000 | ●● | none | none | ●●● | | | |
| 19 | 12/06/07 | C | 1100 | 1050 | 1050 | 1050 | 960 | 960 | 1000 | ●● | ●●● | none | ● | | | |
| 20 | 12/19/07 | C | 1150 | 1100 | 1100 | 1100 | 1000 | 1000 | 1050 | ●● | ●●● | none | ● | | | |
| 21 | 01/09/08 | C | 1150 | 1050 | 1050 | 1050 | 960 | 960 | 1050 | ●●●● | ● | ● | none | *6 | | |

*1: Number of ● indicates the amount of Si deposition at each zone.
 *2: Heavy oxidation of silicon was observed at the exit of exhaust pipe.
 *3: Blocking of exhaust pipes between Ex1 and Ex2 was occurred due to improper setting.
 *4: Partial oxidation of silicon at the exit of the exhaust pipe was observed.
 *5: Deposition of silicon was found in the crucible.
 *6: Temperature at zone H2 was below 1020°C.

た。なおこの量は従来の 1/4 から半分程度であり、反応系のガス濃度を出来る限り高く保持するようにした。反応温度は、装置 B と装置 C とでは異なるが、おおむね 1000℃ から 1200℃ である。反応後の生成ガスはステンレスドラム製の廃ガス処理部に導かれ、そこで温度を下げることによって、固化・堆積させるようにした。

3. 結果

これらの装置を使用して行った実験結果の一覧を表 1 に示した。表 1 における System は使用した装置を示しており、図 3 の装置番号 (A-C) に相当する。図 1 の装置を用いた当初の実験では、四塩化ケイ素投入後直ちに縦型の反応塔に入りそこからそのまま排気管に送るようにしていた。しかしそれでは、反応生成物であるシリコンが反応ガスと共に廃ガス管まで移動し、場合によっては更にそれを突き抜けて外部の空气中で燃焼してしまうという問題が起こった。そこで垂直部分に内部排気筒を設けた。なおこの実験では、系内の圧力は反応進行中に大気に対して常にわずかな正圧を示した。表 1 には主な実験結果をまとめたものである。この表では実験方法によって異なるシリコンの生成場所と生成量の多寡を●の数で示している。

実験の結果、各装置ともにシリコンの生成と反応温度との間にある程度の相関性が認められた。特に顕著な結果が表 1 の No.21 に示したものである。この実験では設定条件の故に、水平部の温度分布が悪く、1100℃ 付近あるいはそれ以上と、1000℃ 付近の低い温度の部位が混在していた。この実験における装置内の温度と反応後のシリコンの堆積部分を図 4 に示す。1100℃ 以上と目される部分ではほとんどシリコンの析出が認められないのに対して、1050℃ 未満、特に 1000℃ 付近では直接の反応部分から短距離であるにも関わらず、多量のシリコンの析出が認められた。当初の目標は、生成シリコンが垂直反応塔部分に析出してそのまま下部に落下することであったが、温度分布を工夫することでそれに一步近づけることが可能となった。つまり、水平反応塔部分の温

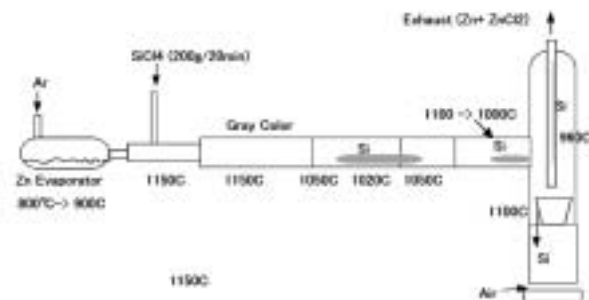


図 4 反応後におけるシリコンの堆積部分

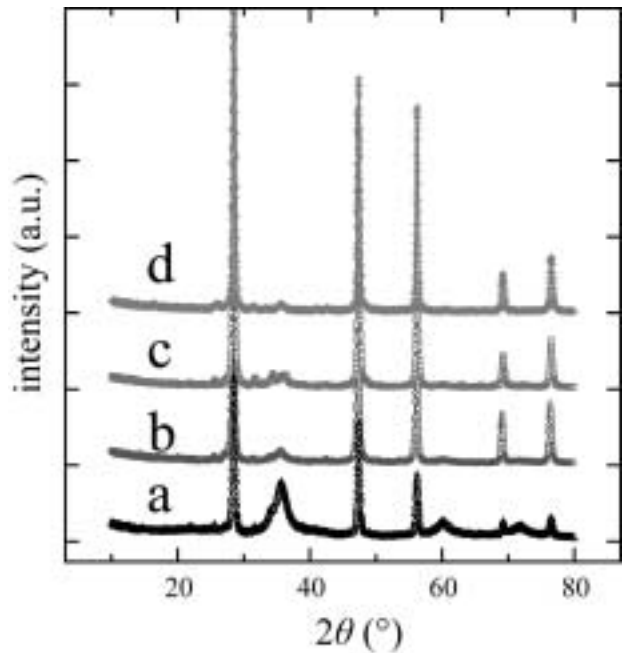


図 5 反応生成物の X 線回折パターン (Mo K α)。a から d の記号はそれぞれ図 2 のゾーン H1, H2, H3, H4 に対応する。

度を高くして、垂直反応塔の温度を下げることにより、生成したシリコンは水平部での堆積が少なく、垂直部で選択的に落下させることが出来た。(表 1, 実験番号 19 及び 20)。

なお、図 2 の装置 B では、水平部で反応、垂直部で落下させ、良好な結晶を得ることを目的として水平部の長さを大きくした。これにより少なくとも排気筒部分への生成シリコンの移動が少なくなり、生成シリコンは系内に留まる様になった。

本反応系は、非平衡の気液反応であり、亜鉛ガス供給を亜鉛蒸発温度で制御しているために実反応温度の特定は困難である。そのため水平反応塔部分での生成シリコンの挙動を特定するには至っていない。この水平反応塔部分における生成シリコンの挙動や状態の変化は、今後の連続運転を目指した装置設計に重要であると考えられる。

この知見を得るためにここでは水平部の邪魔板部分に生成したシリコン試料のエクス線回折分析を行った。結果は次節に記す。なおこれらの試験を通じて生成するシリコンは部分的には黒色針状晶が見られる他、ほとんどは褐色の粒状であった。

4. 生成したシリコンについて

本実験条件で生成するシリコンは黒色針状晶ではなく褐色の粒状である。こうなった原因はあきらかではないが、高濃度の金属亜鉛気体と液状四塩化ケイ素による高速反応のために理想的な反応とは異なるプロセスを経た

ものと推察する。比較的希薄なガスの場合には、結晶核の生成と結晶の成長とのバランスがよく、良好な結晶成長が期待できるが、本実験のような場合は結晶核の生成が優先するので、通常とは異なる挙動を示すと考えられた。この生成・成長過程について、シリコンの反応部分から水平部反応塔内各部分で採集したシリコン試料についてエックス線回折を試み、結晶状態の変化を観察した。

表6のNo.20の実験において、水平反応部から得られた試料のエックス線回折パターンを図5に示す。ここでは図3(c)のZone H1 (パターンa) からZone H4 (パターンd)になるに従って、反応部からサンプルまでの距離が遠くなり、反応からの経過時間が長くなる。図5において回折パターンはサンプル場所と共に変化している。つまり、はっきりしたシリコン結晶の回折パターンのほかにaでは、 $d = 2.51 \text{ \AA}$ 、 $d = 1.54 \text{ \AA}$ 、及び $d = 1.32 \text{ \AA}$ に拡がったプロファイルをもつ回折線が見られた。この回折線はbからdにいくに従って弱くなり、d(Zone H4)では消えている。実験を繰り返しても再現性のあることからこのブロードなパターンは核生成したシリコンの結晶へ至る中間体を示すものと考えられる。ブロードな回折線についてシリコンの原子半径を117pmとして、面心立方格子を仮定すると、その(111)、(200)及び(222)面間隔に近い数値を示している。この解明は今後の課題である。

5. まとめ

今回新たな条件として四塩化ケイ素原料を液状でそのまま反応塔に投入することを試みた。その結果生成するシリコンは、高度な結晶性をもつ針状や繭玉状のものではなく、殆どが黒色の微細な結晶を含む褐色粒状体であった。このプロセス条件は、短時間に多量の原料を投入できるために、小型の装置であっても、多量にシリコンの生産の出来る可能性がある。本報告を以下にまとめる。

①亜鉛ガス中に液状四塩化ケイ素を直接投入するという非平衡中での気液反応によりシリコンを生産すること

が可能である。

- ②四塩化ケイ素を液状で投入することによって、反応塔内部の圧力変動がほとんど無くなり、わずかな正圧を保持してほぼ連続的なシリコンの生成が可能である。
- ③反応は極めて濃い亜鉛ガス中に多量の四塩化ケイ素が投入されて行われるために、直径30mm(内径26mm)の小さな円筒状の反応塔を使用しても連続運転を行うと1-2トン/年のシリコン製造が可能である。
- ④生成シリコンは褐色粒状である。これは被反応物が極めて濃い状態で反応が行われた結果によるためと考えられる。
- ⑤シリコンの晶出は反応塔内温度が1050℃以下になると起こりやすくなる。これにより目的とする場所に集中的にシリコンを析出させる可能性がある。この性質を使えば、特定の部分から連続的に生成シリコンを取り出すことができ、連続的なシリコン製造の可能性が考えられる。
- ⑥雰囲気ガスとしてアルゴンを使用したが、その量はきわめて少なくてもよい。
- ⑦なお本プロセスにおけるシリコンの生成は中間相を介してシリコン結晶へ移行すると考えられる。

なお、今後は、原料の投入機構を工夫して、連続運転の可能性検討、更にパイロット装置への移行を目指した、具体的な検討を行うとともに濃厚雰囲気におけるシリコン結晶の生成機構について検討を行う。

謝辞

本実験は平成19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2004 Vol. 4 37-42 (2005).
- 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2005 Vol. 5 41-46 (2006).
- 3) 島宗孝之, 榎 大介, 荒木 規, 石澤伸夫:セラミックス基盤工学研究センター年報2006 Vol. 6 51-55 (2007).