

太陽電池用高純度シリコンの新しい製造法 (V)

王俊[†]・島宗孝之[‡]・石澤伸夫[†]・李鵬飛[†]

[†]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

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

四塩化珪素の亜鉛還元法による高純度シリコン製造プロセスに関して名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センターで行われた2008年度の研究成果を報告する。今年度は、亜鉛と四塩化珪素の連続供給による連続運転、水平反応管におけるシリコンの生成、垂直反応管における生成物と排ガスとの分離、垂直反応管の下部末端に置いた坩堝における生成シリコンの収集等を念頭において研究を行った。亜鉛供給法に関しては、1) 予め熔融した亜鉛をオーバーフロー方式で亜鉛蒸発槽に送る方式、および2) 亜鉛ワイヤーを直接、熔融気化容器に送り込む方式の二種類について検討をおこなった。シリコンの生成に関しては、蒸発容器に送り込まれた亜鉛を気化し、液状で供給される四塩化珪素と直接反応するような装置上の工夫を試みた。反応管各部の温度を種々に設定し、水平および垂直反応管の各領域で採集した反応生成物の形態と量を調べた。生成物のキャラクタリゼーションに関しては顕微鏡観察、単結晶X線回折測定、および粉末X線回折測定を行った。

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

Jun Wang[†], Takayuki Shimamune[‡], Nobuo Ishizawa[†], Pengfei Li[†]

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

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

Fiscal 2008 year achievements at Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, on the fabrication of the high-purity silicon for solar-cell applications based on the reduction technique of silicon tetrachloride by zinc have been reported. The aims of this year were taken at the continuous operation based on the successive supply of raw materials, nucleation and growth of silicon particles in the horizontal reaction tube, separation of silicon particles from exhaust gas in the vertical reaction tube, and accumulation of silicon products in a crucible placed at the bottom of the vertical tube. Two methods were examined on the successive zinc supply, 1) transfer of zinc melt into the evaporation vessel by the overflow mechanism, 2) direct supply of zinc wire into a single vessel that functions both melting and evaporation. A direct reaction between the silicon tetrachloride in liquid form and zinc vapor was attempted through the contrivance in design of the reaction apparatus. The system was operated at controlled temperatures over various blocks of reaction tubes. Shapes and amounts of the reaction products found at these blocks were examined. Microscopic observations, and single-crystal and powder diffraction studies were carried out for the characterization of products.

1. はじめに

亜鉛還元法による高純度シリコンの製造に関する我々の今までの研究結果から、1) 亜鉛ガス中に液状の四塩化珪素を加えること、2) 反応塔を水平部と垂直部に分け、水平部で反応を完結させ、3) 垂直部ではシリコンの粒成長を促すと共に気相である反応ガスとの分離を行うことなどが、小型の装置で短時間に多量のシリコンを得るために重要であると考えている。¹⁾⁴⁾ 本研究はこのような考えにもとづき、シリコンの連続的製造に向けたいくつかの試みを行った。具体的には、まず、亜鉛の供給をバッチ式から連続供給方式に変更して連続運転時間をより長くし、多量のシリコンを得ようとした。

2. 実験

今までは亜鉛原料として 2mm φ ワイヤを用い、これを予め細かく切断して亜鉛蒸発容器につめておき、それを蒸発させながら四塩化珪素を反応管中に滴下するようにしていた。今回は、この亜鉛蒸発容器中に亜鉛を連続的に供給するためのワイヤ自動送り装置を製作した。また、将来の工業化を考慮し、予め亜鉛を溶融容器で溶融し、亜鉛融体をオーバーフロー方式で亜鉛蒸発容器に送る方式(以降、オーバーフロー法と呼ぶ)、および亜鉛ワイヤを直接、溶融兼蒸発容器に送り込む方式(以降、直接投入法と呼ぶ)の二つについて検討をおこなった。

2.1. オーバーフロー法

装置の模式図を図 1 に示す。亜鉛ワイヤは亜鉛溶融容器に供給される。溶融した亜鉛はトラップを取り付けた送りパイプから亜鉛蒸発容器へ移動して蒸発する。なお亜鉛溶融容器の融体表面は酸化の恐れがあるので、溶融容器にアルゴンガスを供給した。

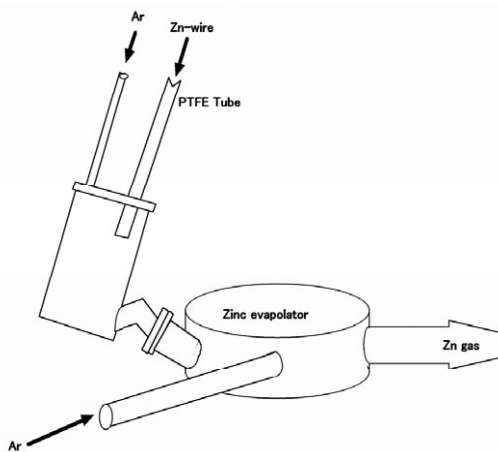


図 1 亜鉛供給装置(1) (左の亜鉛融解容器を介して右の蒸発容器に送る)

2.2 直接投入法

装置の模式図を図 2 に示す。亜鉛ワイヤを単に溶融兼蒸発

容器に送れば良いので、構造的としては簡単になるはずであるが、投入する亜鉛ワイヤの周りのシーリングが問題となった。今回は亜鉛ワイヤを、それより僅かに太い PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製の長いチューブ内を通して挿入した。これは外気との接触部分と亜鉛蒸発部の間の圧損を大きくするのに役立った。また亜鉛蒸発容器内は僅かに加圧された状態になるようで、これも外気の侵入を防ぐのに役立った。

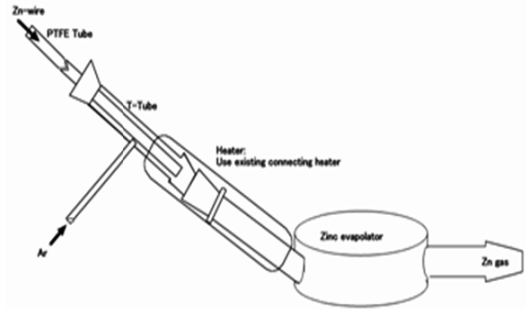


図 2 亜鉛供給装置(2) (亜鉛ワイヤを直接蒸発槽に送る)

2.3. 実験装置

装置全体の模式図を図 3 に示す。また運転中の写真を図 4 に示す。なお図 3 は亜鉛ワイヤを亜鉛蒸発容器に直接供給する場合の図であり、亜鉛の溶解容器を介する場合は左上の円内に示した様な形となる。亜鉛蒸発容器で蒸発した亜鉛ガスは、反応塔内を、排ガス処理部に向かって流れる。反応塔前段の上部から四塩化珪素が供給され、そこで $2\text{Zn} + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{ZnCl}_2$ の反応が起こる。反応塔の水平反応管を Si, 未反応 Zn, 反応生成物である ZnCl_2 , および不活性 Ar ガスが排ガス処理部に向かって流れる。反応管内の気流は水平反応管内におかれた邪魔板等を介して乱流化される。ガスの混合並びに Si (シリコン並びにシリコン前駆体) 同士の相互衝突が激しく起こり、シリコン結晶として成長する。⁴⁾ このようにして生成したシリコンを含む反応ガスは水平反応管内に一部のシリコンを堆積しながら垂直反応管へ至り、ガスと固体シリコンが分離し、シリコンは下方に落下すると共に、一部は垂直反応管壁に付着する。ガスは排気管を通して排ガス処理部に移行し、固体となって堆積する。

四塩化珪素の供給は、従来と同じく分液ロートに入れた四塩化珪素 (SiCl_4) 液を上部供給口から重力降下で供給するようにし、供給量の調整は分液ロートのバルブとその先に設けたニードルバルブの二つのバルブを調整して行った。液流量計は設けなかったが、分液ロートへの供給量は 1 回当たり SiCl_4 200g であり、これを 10 分から 15 分の時間をかけて反応塔へ供給するようにした。分液ロートは床から 2m 程度の高さに位置し、開始時点と完了時点での流量はほとんど変わらないようであった。この供給量は、収率 100% を仮定した連続運転で換算すると、1 ~ 1.5ton-Si / 年の生産量に相当する。亜鉛の送りは 20 mm/sec

であり、これは理論量の約 1.7 倍であり、反応管は亜鉛過剰雰囲気中になっている。なお SiCl_4 は分液ロートから全量が流れ出す前に補充することで連続運転が可能となっている。

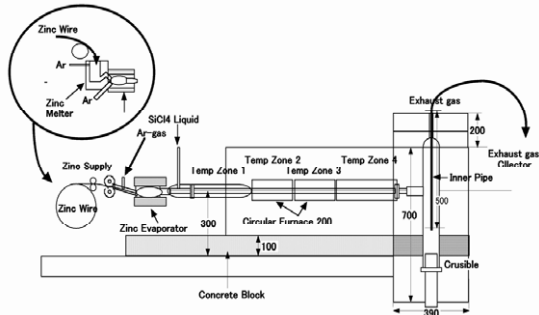


図3 連続反応装置模式図



図4 運転中の反応装置

題となることは無いと考えられる。加熱中の亜鉛表面写真を図5に示す。表面がスラグ状の酸化物で覆われており、亜鉛蒸気の発生は見られなかった。なお、石英ガラス製の溶解容器を用いた場合は、一旦温度を下げて亜鉛を固化すると溶解容器の一部が破損することがあった。この理由は、亜鉛の熱収縮と、石英ガラスのそれとに差があり、しかも石英ガラスに対する亜鉛の濡れ性が極めて良いためであると考えられる。

直接投入法では、亜鉛ワイヤーを通すための PTFE チューブには内径 4mm、長さ約 2m のものを使用した。系外からの酸素の混入は殆ど見られず、亜鉛蒸発槽における白色の酸化物生成も見られなかった。PTFE チューブから亜鉛ワイヤーを抜くと、反応塔系内からのガスのわずかな逆流があり、外気の吸い込みは無いと考えられる。反応中の亜鉛供給部の写真を図6に示した。亜鉛蒸発容器の気化能力は十分であり、継続的な亜鉛ガスの発生を維持できた。

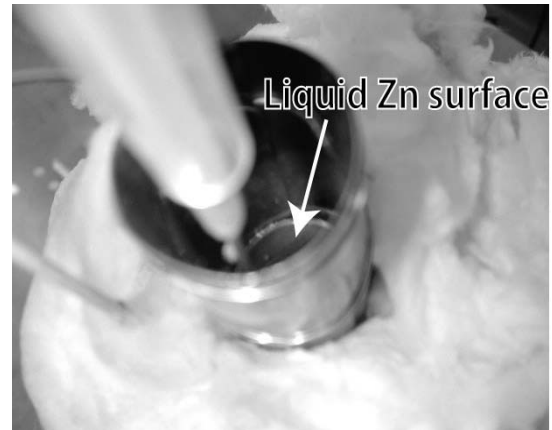


図5 溶融亜鉛表面 融解中 (炉温度 650℃)

3. 実験結果

3.1 亜鉛供給

オーバーフロー法では当初懸念した融解部表面の酸化物形成を避けることが出来ず、融解中も表面を覆い続けていた。但しそれが深刻な問題となるわけではなかった。なお、亜鉛の融点は 419.5°C であるが、実際には 650°C 程度の温度を必要とすることがわかった。表面の酸化亜鉛がスラグ状になって内部の亜鉛融体の保護を行い、亜鉛蒸気もほとんど出なかった。トラップ部から溶融亜鉛をオーバーフローさせるには亜鉛の粘性が重要な要素である。実験によってはある程度間歇的に亜鉛が供給される場合もあり、完全に連続的な運転がいつも出来るわけではなかった。また、一度温度を下げた場合、再昇温時に酸化物が液中に混ざり、細かい粉末の酸化物が亜鉛と共に蒸発部に移行することがあった。これは装置汚染の原因となる可能性が有る。もっとも、完全な連続溶融・連続供給をおこなう工業用途の場合は、メンテナンス以外では炉の昇降温をしないので、これが問

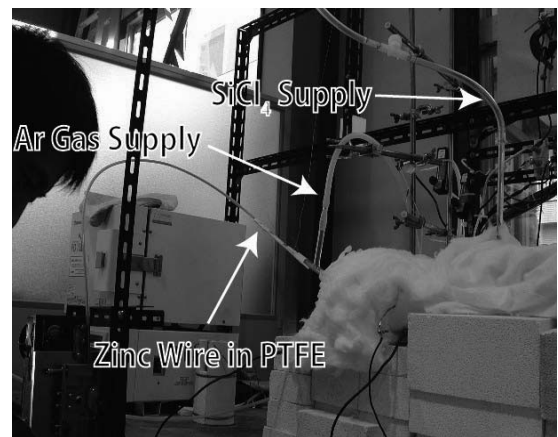


図6 原料 Zn ワイヤー供給機構

3.2 連続運転

図4に示す装置によって、亜鉛ワイヤーの直接投入法による

連続運転の試みを行った。従来は亜鉛供給がバッチ式のため量が限定され、これに合わせて四塩化珪素の供給も最大 200g に限られた。今回はこの拘束がなくなり、四塩化珪素の供給量をその倍量まで増加することができた。

反応槽へのアルゴンガスの供給は今までは 0.5 l/min 程度としていた。今回は、亜鉛ワイヤー供給部分からの空気の進入を防ぐため、亜鉛ワイヤー供給部にも 0.5 l/min のアルゴンガスを流すようにし、合計 1 l/min のアルゴンガスを用いた。なおアルゴンガス量は常温換算である。

アルゴンガス量の増加にもかかわらず、反応自身は問題なく進んでいるように観察された。しかし生成しているはずの反応装置内のシリコンの残留は少なく、むしろ排ガス処理装置内に多量に酸化物として堆積し、排ガスの主成分である塩化亜鉛、酸化亜鉛（未反応亜鉛が、大気中で燃焼して生じたものと考えられる）と共存していた。この原因は系内におけるアルゴンガスを含めた全ガス量の増加、つまりガス流速の増大と考えられた。そこで本体側のアルゴンガス供給を停止し、亜鉛ワイヤー供給部へのアルゴンガス供給のみとし、その量を 0.5 l/min として運転を行ったところ、生成したシリコンは系内にほぼ残留するようになった。アルゴンガス供給量の最適化が今後の実験の課題である。

最終的な反応条件を以下に記す。なお、四塩化珪素の供給は亜鉛供給が安定してから開始し、約 30 分間の連続供給を行った。

- 1) 雰囲気ガス Ar : 0.5 l/min (常温において)
- 2) 装置温度
 - 亜鉛蒸発部 : 1050°C
 - 四塩化珪素投入部 : 1050°C
 - 水平反応部 : 1050 – 1100°C
 - 垂直反応塔部 : 950°C と 1000°C
 - 排ガス部 : 1000°C
- 3) 亜鉛供給 : 20 mm/sec. (=120 cm/min.)
(2mm φ 4 – 5N wire)
- 4) 四塩化珪素(SiCl₄)供給 : 13 – 15 g/min.

垂直反応管の温度が 950°C のとき、装置内にシリコンの生成と堆積が広い範囲に渡って起きた。しかし垂直管最下部に置いたシリコン収集用坩堝内への堆積は少なかった。坩堝への集中堆積が今後の課題として残った。なお、垂直反応管の最上部の壁には、ある程度成長したシリコンが析出していた。その状態は褐色微粉末状の形態をもつものと、成長した黒色のシリコンとの混合物が主体であった。採取したシリコンサンプルを図 7 に示す。生成したシリコンサンプルの低倍率顕微鏡写真を図 8 に示す。部分的に成長した針状晶（黒色）と褐色のバルク部分が見られた。今までは垂直反応管の壁部分への結晶の析出はほとんど見られなかった。今回は、垂直部の温度が 950°C と低かったために壁への析出が起きたと思われる。

垂直反応管の温度が 1000°C のときは、950°C に比べ、反応管下部の坩堝から比較的多量のシリコンが採集された。このことは、水平反応管等の部分で生成するシリコンの量も、炉の温度

勾配によって制御できることを示唆している。しかし堆積したシリコンは全体的に少なかった。これは温度の増加に伴って、シリコンが排ガスとともに反応管等から流出したためと考えられる。経験上では、シリコンの壁面への析出は 1050°C 以上の高温では起こりにくい。しかし高温にすると生成シリコン粒子間の凝集も起こらなくなるという問題がある。垂直部のガス速度、温度を含めた装置パラメータの更なる検討が必要である。また、垂直反応管内の気流の流れをよりサイクロン化することがシリコンの分離のために重要と思われる。

なお、現在使用している装置では垂直反応管の直径が大きく、従ってそこでのガス流速が不十分であり、水平反応管から垂直反応管へ至る間にガス流速を増加する手段が必要と考えられる。垂直反応管におけるサイクロン効果は現状ではほとんど効いていないといえる。



図 7 実験終了後反応管の各所から採集したサンプル（上図は垂直反応管温度が 950°C、下図は 1000°C）

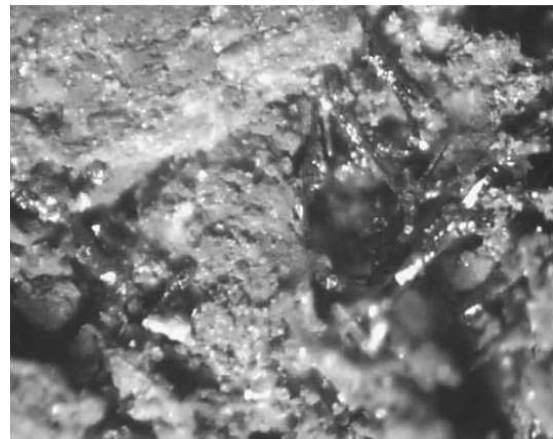


図 8 生成物の実体顕微鏡写真。褐色状マトリックス中に黒色金属光沢のシリコン単結晶がある。

3.3 四塩化珪素の供給法

本装置では亜鉛ガス中に四塩化珪素を液体で供給しているの

が特徴である。常識的に考えると、沸点が 57℃の四塩化珪素と、沸点が 910℃の亜鉛との反応であるから、四塩化珪素を気体で、亜鉛を液体ないし気体として反応させる方が合理的であるように考えられる。しかし既に示したように³⁾、不均化反応のために気相の分子数が少なくなること、また四塩化珪素の蒸気圧が異常に大きくなること、四塩化珪素の分解反応による急激な圧力損失が起きることなどにより、系の負圧化、不安定化が生じる。四塩化珪素の分圧が大きく、常圧に近い運転では十分な原料供給量の確保が難しく、したがって装置容積を大きくできない。実際、反応槽内が負圧となって大気を吸い込み、生成したシリコンや未反応の亜鉛ガスが反応槽内で酸化する現象が起きることもあった。

そこで我々は沸点の低い四塩化珪素を液状のまま、高温亜鉛ガス中に供給する方法を検討した。四塩化珪素の様な低沸点の液体を高温気体中に入れても、瞬間的にガス化するわけではなく、液滴表面の蒸発は周囲のガスから熱を奪い、液滴内部はまだ冷えていて、そのまま液状を保つ。表面が揮発した後は次の液滴表面が揮発するという具合に全てが揮発するにはある程度の時間を要する。その間に亜鉛との反応が進んでしまえば、これが厳密な意味で気液反応機構か気体同士の反応機構になるか否かは別として、圧力変動をほとんど起こすことなく、シリコンを生じるはずである。実際、反応槽では僅かな正圧が保たれ、これに近い反応が起こっているように思われる。また四塩化珪素を液体供給すると多量の供給も可能である。これは装置の小型化に有利である。

考えられる反応機構と予想される系内のガス組成並びにその圧力変化を図 9 に示した。(但し、出口側が解放系になっている本実験では、実際の圧力の変動は起こらず、その分がガス速度の変化になると考えられる。)

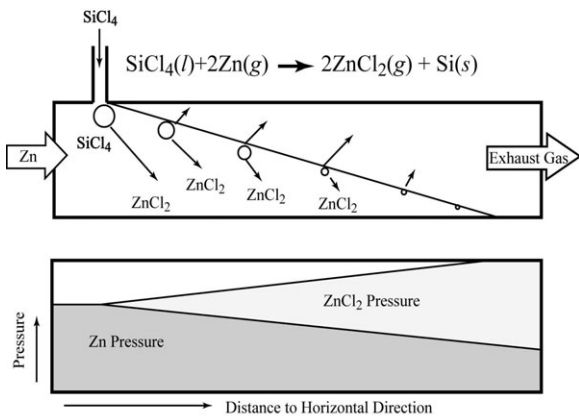


図 9 反応管中における反応モデルと分圧変化

この反応機構を仮定し、系内のシリコンおよび四塩化珪素をそれぞれ固相および液相として除外すると、ガス相では $2Zn \rightarrow 2ZnCl_2$ なる均化反応のみが残ることになる。しかも同一温度で比較すると、亜鉛より塩化亜鉛の方が蒸気圧が高いので、系内は正圧となる。従って系と外気との接触が一部にあっても、外

気が系内に導入される可能性は少なくなる。このようにして安定な反応の継続が可能になると考えられる。

現状の装置においては、生成する亜鉛ガスの温度は亜鉛の沸点である 910℃を僅かに上回ると考えられる。四塩化珪素の落下点(亜鉛との反応部分)の反応管の温度は 1050℃で制御しているものの、亜鉛ガス発生容器からの距離が短いために、亜鉛ガス自身の温度は亜鉛の沸点温度とあまり変わらず、また四塩化珪素温度は室温付近であるので、実際の反応温度は反応管の制御温度よりもかなり低いと考えられる。この部分の温度を含む各種の制御も今後の課題である。実際、亜鉛ガス温度付近で生成するシリコン中には僅かではあるが亜鉛の混入が認められることがある。ただし、このような状況においても、亜鉛と四塩化珪素の反応は非常に早く、スムーズに行われているように見えることから、本反応の最適条件幅はかなり広いと推定される。

4. 生成したシリコン試料

本実験で生成したシリコンは、褐色微粉末と成長した黒色のシリコンの混合物が主体であった。垂直反応管の温度が 950℃の場合における生成物のキャラクタリゼーションを行った。具体的には、水平反応管および垂直反応管の各所で採集したシリコン試料について粉末 X 線回折測定を行い、結晶状態の変化を観察した。各部分から採集した生成物の粉末 X 線回折図形を図 10 に示す。

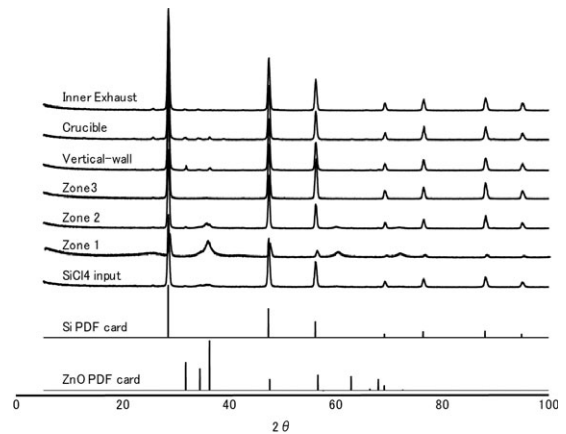


図 10 生成物の粉末 X 線回折図形

すべての試料の回折パターンにはシリコンの標準回折パターンが含まれ、結晶性シリコンが主成分であることが確認できた。しかし、そのほかに、Zone1 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 Zone 1 から Zone 3 にいくに従って弱くなった。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化へ至る中間体ではないかと考えられる。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。但し、Zone1

の粉末の中に亜鉛の粒のような物が少量含まれていることから上述のブロードなパターンは亜鉛ガスが四塩化珪素の供給に従って入ってきた酸素と反応し、生成した酸化亜鉛によるものと考えられる。この解明は今後の課題である。

図10に示すように排ガス管 (Inner Exhaust) 内壁から採集したサンプルもシリコン結晶の回折パターンを示していた。このことから、成長したシリコンの一部が排ガス管を通して排ガス処理装置内へ入ることがわかった。または垂直部分の壁から採取したサンプルは明瞭なシリコン結晶の回折パターンのほかに酸化亜鉛の回折パターンと一致するピークが現れた。これは垂直反応管の温度が950℃と低かったために、過剰の亜鉛ガスが壁へ析出するとともに反応管に入っていた微量の空気中の酸素と反応して生成したものと考えられる。垂直反応管の温度を1000℃にしておこなった実験の試料についても同様な分析を行うこと、および装置内に空気が入らないように工夫する必要がある。

5. まとめ

四塩化珪素の亜鉛還元法による製造装置に亜鉛ワイヤーの連続供給装置を付加することにより、バッチ式に行っていた亜鉛供給を連続供給可能にした。外部からの亜鉛ワイヤーの供給時に問題となる外気の吸い込みは、亜鉛ワイヤーを長い PTFE 管に通し、亜鉛供給部へのわずかなアルゴン雰囲気ガスを供給することにより、ほぼ完全に防ぐことができた。なお PTFE 管中に亜鉛ワイヤーを通すことによる送り抵抗の増加はほとんど無く、また亜鉛ワイヤーを大気中にさらすことを極力避けることもとてきた。四塩化珪素を液体状態で反応槽に供給することにより、多量の原料を投入することが出来るようになった。これは、小型の装置で多量の生産を可能にするための良い方法と思われる。亜鉛をガス状で、また四塩化珪素を液状で供給することにより、気相部分の反応は実質的に $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2$ となってい

ると考察した。反応部の気流状態は安定しており、わずかな正圧がかかる状態での連続反応と思われる。しかし反応部の真の温度などにまだ不明な点が残っており、生成シリコンの性状も装置内の採集場所により違いが見られた。生成したシリコンを安定的に垂直反応管下部に堆積させるための装置パラメータに更なる検討が必要である。しかし、本当に多量の連続合成装置が実現すれば、生成シリコンは自動的に下部坩堝に堆積していくと予想されるので、本質的な問題とはならないかもしれない。

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。実験装置の製作、整備は同技術専門職員の荒木規氏に手伝っていただいた。また生成物の X 線分析の一部は同日比野寿氏が行った。反応塔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。また亜鉛ワイヤー連続供給装置はマツチャーインターナショナル株式会社 (横浜市中区住吉町 6-68-1) 池田靖氏から提供を受けた。また、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, 榊 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).
- 4) 島宗孝之, 石澤伸夫, 日比野寿, 荒木規: セラミックス基盤工学研究センター年報2007. Vol. 7, 17-21. (2008).