

太陽電池用高純度シリコンの新しい製造法

島宗孝之

島宗技術士事務所

〒194-0022 東京都町田市森野4-15-14

石沢伸夫

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.

Takayuki Shimamune

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

Nobuo Ishizawa

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology

10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 508-0071, Japan

A novel technique to fabricate silicon from silicon tetrachloride by reduction reaction with zinc at high temperatures has been described for the purpose of providing high-purity silicon materials for silicon solar-cell industries. This technique requires essentially less energy consumption than those now in use, and is expected to provide silicon single- and poly-crystals at a greatly reduced fabrication cost with a reasonable quality for the solar-cell use when it is applied to large scale manufacturing. A preliminary experiment was carried out to investigate the direct reduction of silicon tetrachloride by zinc vapour in the argon atmosphere. The reaction products were examined by the powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy dispersive spectroscopy. A formation of well-crystallized silicon micro-fibers with 0.1-5 μ m in diameter and 50-5000 μ m in lengths was confirmed. [Received February 1, Accepted February 17, 2005]

1. はじめに

地球温暖化問題に端を発し、エネルギー源を化石燃料主体から脱却して多様化させることが社会の至上の課題となっている。究極は40年後に達成を目指している水素化社会である。この水素化社会実現に向けての中心的な課題が太陽光のエネルギー、すなわちソーラーエネルギーの有効活用である。太陽光の電力利用を促進させるため、我が国では家庭用の太陽電池発電に対して補助金制度を設け、意識の向上と太陽電池の普及をはかっている。この普及は、しかしながら、必ずしも順調でないことはよく知られている。これは太陽電池が極めて高価であることに起因している。

太陽電池が高価な理由は明瞭である。現在のところ、10年以上の長期間にわたりエネルギー効率を15%から20%に保持出来るのはシリコン多結晶又は単結晶をもちいた

太陽電池に限られ、そのシリコンが高価で、しかも供給量が少ないからである。

我々は太陽電池に使用されるシリコンを多量かつ安価に製造するために、従来プロセスの問題点を検討してきた。そして、従来法とは異なる、固体シリコンの新しい製造プロセスの可能性を見出した。本論文では、まず既往のプロセス¹⁾を概観し、次に新しいプロセス²⁻³⁾を紹介する。さらに、この方法の中心的反応、すなわち気相中における四塩化ケイ素の亜鉛ガスによる還元と、固体ないし液体状シリコンの析出過程について、試験的実験を行った結果について述べる。

2. 従来の製造プロセス

粗製シリコンは溶鋳炉法に代表される乾式法により安価に多量に供給されている。この粗製シリコンを精錬し

て高純度化するには、シリコンを塩化して四塩化ケイ素を作り、これを蒸留し高純度化し、亜鉛金属を還元剤として還元する方法が知られている。



(または $\text{SiO}_2 + \text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$)



この反応式を使う精錬法は、反応は早いですが、高純度化が難しく、7N以上の純度を必要とする電子デバイス用や太陽電池用に使うことが難しいとされている。もう少し具体的に述べると、このシリコンの製造方法をつかうと、針状晶の微細なシリコンが生成し、その表面酸化が進みやすく、再溶解が困難なこと、また高純度化が困難なこと、などが指摘されている。また、副生成物として生成する塩化亜鉛の回収・再使用などに多くの技術的な問題があるとも報告されている。実際、今までに多くの試みがなされたが、実用化された例はない。しかしながらプロセスが単純であり、反応が早いために、設備が小さくて済み、製造プロセスにかかるエネルギー消費が小さく抑えられるという利点をもっている。

なお、現在実用的に活用されるシリコンの製造方法としては、シーメンス社によって開発されたトリクロロシラン法が有名である。



この反応では腐食性のある塩酸や高価な水素を大量に必要とするという問題点がある。また、反応③は進行が遅く、選択性が悪い。実際、生成物の50%以上が SiCl_4 になってしまい、 SiHCl_3 の収率が落ちる。また、反応④は水素雰囲気中におけるCVD反応であり、Siの生成速度が遅く、一工程に通常は3日から1週間程度を必要と

する。製造プロセスに費やされるエネルギーは約450kWh/kg-Siである。電子デバイスのように付加価値の高いものであればそれでもコスト的に見合うが、太陽電池のように1kWの発電にシリコンを0.5kgから1kgも必要とする用途には必ずしも適当とはいえない。太陽電池用には、電子半導体向けに製造されたシリコンの不合格品や端材を使っているのが現状である。

またコマツ電子株などで行われているとされるモノシラン法も、シーメンス法と同様に製造過程でエネルギーを多量に消費し、太陽電池用のシリコンを安価かつ多量に生産するのには向いていない。

3. 新しい製造プロセス

前節で示した様に、安価かつ多量にシリコンを製造するためには、反応が早く、生産に必要なエネルギーが小さく、製造に必要なスペースファクターが小さいほど具合が良い。その実現のためには、前出の反応の中では、古くから知られている①及び②の反応を使う方法が魅力的である。この反応を使い、従来の問題点を克服し、7N以上の高純度シリコン製造を可能とする新しい製造プロセスを見出すことができれば都合が良い。

種々の条件を考慮して、最終的に考案した新プロセスのフロー図をFig. 1に示す。左上部の主反応炉では気相反応が行われ、シリコンが生成する。このプロセスの要点はシリコンを主反応炉下部から液体として取り出すところにある。副生物である塩化亜鉛は電解によって原料である亜鉛と塩素に分離させ、同一プロセス内で再使用される。塩化亜鉛はプロセス内で循環し、系外へ排出されない。シリコンは液体あるいは固液混合状態で反応炉

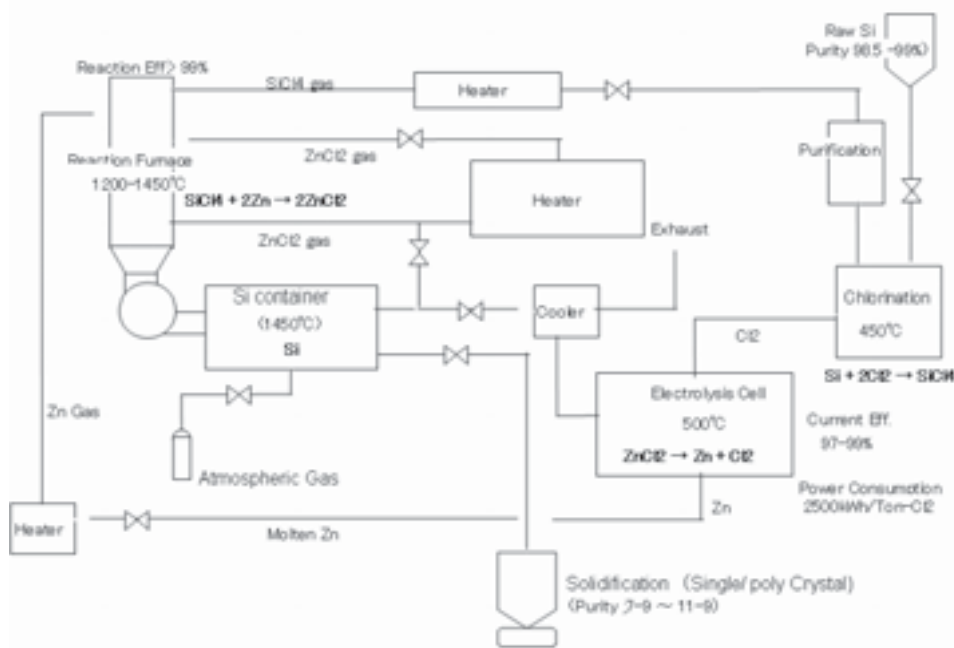


Fig. 1. Flowchart of the novel fabrication system to produce high-purity silicon for solar cell application.

外へとりだされ、前者の場合はそのまま単結晶の引き上げに用いることもできるし、後者の固液混合体の場合はあまりエネルギーを加えることなく大結晶粒のシリコン多結晶体へ転化させることも可能であろう。

この新しい製造法を用いたときに予想されるシリコン製造にかかる消費エネルギーを、従来のトリクロロシラン法（シーメンス法）と比較したものを、Table 1に示す。前者のプロセスは後者の約1/8の消費エネルギーで済む可能性があると期待される。

Table 1. 従来法（シーメンス法）と本方法の推定消費エネルギーの比較（数値はSi 1kgを製造するために必要な電力（kwh））。

項目	シーメンス法	本方法
精留工程	150	0
還元工程	150	10
単結晶装置	150	50
合計消費	450	60

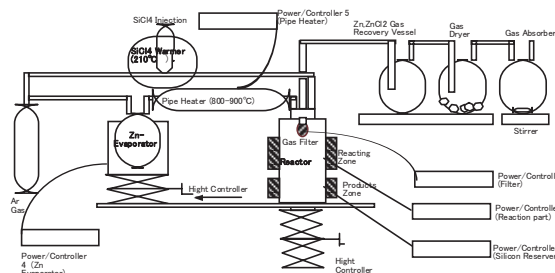


Fig. 2. Schematic drawing of the experimental setup.

4. 実験室系四塩化ケイ素還元装置の製作

前節で述べたシリコンの新しい製造プロセスの一部に組み込まれている塩化亜鉛の電気分解に関して、熔融塩電解法をもちいる手法がすでに特許報告されている⁴⁻⁵⁾。しかし反応式①および②に基づいてシリコンを液体として取り出せるかどうかについてはまだよくわかっていない。そこで、本研究では、四塩化ケイ素の亜鉛による還元をなるべく単純な実験室系で行い、最適条件を探索する試みをおこなった。装置の模式図をFig. 2に示す。

4.1. 反応炉と反応管

反応物である物質の沸点は、四塩化ケイ素(SiCl_4)が 57.6°C 、塩化亜鉛(ZnCl_2)が 732°C 、亜鉛(Zn)が 907°C であるので、これらを気相で反応させるためには温度を 907°C 以上にすればよいはずである。このとき、シリコン(Si)の融点は 1410°C であるので、反応温度 1410°C 以下では固体のシリコンが析出することになる。また、反応温度 1410°C 以上ではシリコンの液体が出てくるはずである。しかし実際には、微小な固体の実質的な融点は理論値より低くなることがある。そこで反応温度を最低

1000°C 、最高 1500°C の間で設定できるように炉の設計を行った。

反応管内では気相、液相および固相物質が複雑に絡み合う。これらの関係を制御するために管内に温度ゾーンをいくつか作ることにした。今回製作した反応炉は2ゾーンからなる。排ガスフィルターはシリコンの収集に重要であり、それ自身に通電して、付着物に対するヒータとして働くようにした。反応炉には発熱体として棒状の炭化ケイ素を用い、それを水平方向に井桁状に並べて炉心管を囲んだ。発熱体の間隔を調整して炉内上下方向に温度分布をもたせた。炉心管には内径70mmのムライト管を用いた。この中に挿入する反応管には、上下にフランジのついた内径50mmのシリカガラス管を用いた。反応ガスは反応管内で旋回し、シリコン（液、または固液混合体）を炉心に集中させるという、いわゆる旋回溶融法に近づくように、ガス噴出口を反応管の壁に沿った方向に向けて設けた。反応物は底部から取り出される。

4.2. 亜鉛の供給

亜鉛の融解と気化は、シリカガラス製の特注容器を用いて行うこととし、これを反応炉の横に置いた市販坩堝炉に取り付けた。坩堝炉は直径70mm深さ100mmである。アルゴンガスをキャリアガスとし、亜鉛融解容器から反応炉へ亜鉛ガスの供給をおこなった。シリカガラス製の亜鉛ガス搬送管は、管壁への亜鉛の蒸着を防ぐためにカンタル線ヒータで加熱し、保温した。

4.3. 四塩化ケイ素の供給

四塩化ケイ素の沸点は 57.6°C と極めて低いので、 100°C 程度以上に暖められた供給管に入れれば即座に気化し、雰囲気ガスと共に反応管に送られるはずである。しかし現実には四塩化ケイ素液体の供給量や熱伝導の関係などもあって気化が不十分になることがしばしばあった。これを解決するため、実験途中からガス導入管の一部に気化室を設けるように改良した。また四塩化ケイ素の供給を手動で調整し、完全に気化してから反応管に供給するようにした。保温された装置の全景をFig. 3に示す。

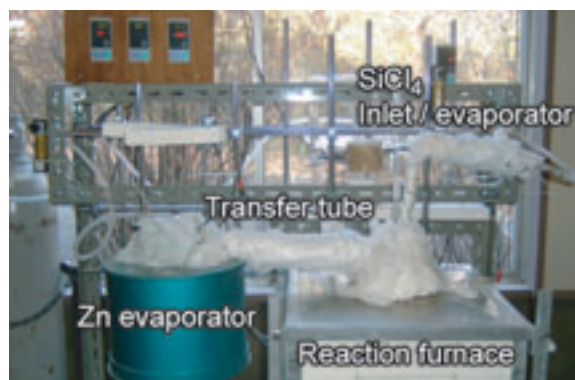


Fig. 3. A view of the experimental setup to carry out reduction reaction of silicon tetrachloride with zinc vapour in argon atmosphere.

5. 試行実験

前節で述べた実験室系四塩化ケイ素還元装置をもちいて、試行実験をおこなった。使用した試薬のうち、四塩化ケイ素は(株)高純度化学製でLot. No. 097693-1および097693-2、純度99.9999%、金属粒状亜鉛は(株)フュルヤ金属製で純度99.9999%である。

5.1. 亜鉛熔融試験

亜鉛をシリカガラス製融解容器に入れ、これを加熱して熔融し、アルゴンをキャリアガスとして、所定温度の亜鉛ガスを反応炉へ供給した。実際には200g程度の亜鉛をもちいた。炉の温度が850℃以上であれば目的のガス供給が出来ることを確認した。また、850℃から900℃で30g/hr程度の亜鉛のガス化ができることを確認した。

初期の実験では反応終了後の自然冷却の過程で、亜鉛融解容器の破損、およびガス搬送管と融解容器との固着が起こった。破損はシリカガラスと亜鉛の熱膨張差によるものであった。したがってその後は亜鉛を完全に使い切るまで反応実験を行うこととした。亜鉛とシリカガラスの間の濡れ性は極めてよく、付着性が高いことがわかった。しかし、希塩酸で亜鉛を溶解したところ、容易に溶解され、このときガラス面の腐食は全く起きないことが確認された。

5.2. 四塩化ケイ素還元実験 –その1–

亜鉛の揮散速度を考慮し、投入した亜鉛30gの揮発が約1時間で完結するようにして反応試験を行った。反応温度を1300℃とし、シリコン受け部にあたる反応炉下部の温度を1250℃とした。1300℃という温度はシリコンの融点以下であるが、微小なシリコンでは凝固点降下によってこの温度でも融体化する可能性があることを考慮した。亜鉛を気化させるための融解容器温度は850℃から900℃の間とし、ガス搬送管の温度も同じく850℃から900℃とした。キャリアガスを亜鉛投入側、四塩化ケイ素投入側の両側からほぼ同量を供給した。流量計の不調からガス流量ははっきりしなかったが、合計で4 l/min程度であると思われる。また四塩化ケイ素ガス搬送部分の温度は200℃から220℃とした。

この実験では、昇温とともに熱膨張の違いから反応管と蓋部分に隙間が出来た。このため、生成した塩化亜鉛ガスが隙間から部分的に排出してきたが、そのまま反応を進行させた。反応1時間後に四塩化ケイ素の供給を止め、生成する塩化亜鉛の煙が出なくなったことを確認した。更に亜鉛融解容器が空になったことを確認して電源を落とし、自然放冷した。

反応管の中にシリコン塊の生成は見られなかった。しかし、反応管の蓋部分で温度の低いところが黒色となり、部分的に鱗片状にはげること、また塩酸にもほとんど溶解しないことが分かった。塩酸に可溶性な塩化亜鉛および亜鉛も確認されたが、黒色部は主としてシリコンである

ことがわかった。シリコンが温度の低い部分に析出したこと、そこでは温度が低すぎるために本来ガスとして分離すべき成分までが析出したことなどが考えられた。解体後の反応管上部の蓋部分の写真をFig.4に示した。



Fig. 4. An inner view of the top flange of reaction tube. The black part is mainly composed of crystalline silicon.

析出形態から考えると、シリコンは1300℃で液体又は固液混合体として生成すると推定された。なお、ガスが供給され、反応が行われたと思われる1300℃に保持した部分では、反応管の側壁部分及びガス供給管共に付着物が認められなかった。この実験から、以下の改善が必要になった。

- 1) 亜鉛の蒸発が早く、四塩化ケイ素投入との量的なマッチングを取りにくいので、亜鉛量を過剰とする。
- 2) シリコンの生成を適正に行い、液状で下方に落とすには、反応部の温度を若干下げる。
- 3) 反応管内、特にその上部の温度の低い部分をなくし、反応管内に塩化亜鉛、未反応の亜鉛を残さないようにし、排ガス管からの排気を円滑にする。
- 4) 四塩化ケイ素の供給量を適正化させると共に、確実に気化させてから反応炉へ供給する。

5.3. 四塩化ケイ素還元実験 –その2–

前項で得られた経験に基づき、以下の変更を行った。

- 1) 最初に投入する亜鉛量を30gから50gに変更。
- 2) 反応温度を100℃下げて、1200℃とする。
- 3) 予備実験で温度が低いと考えられる部分を断熱煉瓦で囲み、それより上方へはガスが行かないようにする。
- 4) 反応管とその蓋部の間にグラファイト製のガスケットを入れてガスの漏洩を防ぐようにする。
- 5) 雰囲気ガスであるアルゴンは亜鉛供給側、四塩化ケイ素供給側とも1 l/min(室温)となるようにする。

四塩化ケイ素の供給は0.5g/minとなるようにした。つまり50gの亜鉛が1時間で気化し、反応管に供給され、その50%が四塩化ケイ素の還元へ寄与すると仮定した。

亜鉛の供給は約0.77 mol/hrであり、可能な四塩化ケイ素の還元量は $0.77/2=0.38$ mol(約65g)である。この1/2とすると1時間あたり約32 gの還元が出来ることになる。

排ガス管部分のフィルターとして、当初はPt/Rh線を巻いて取り付けたが、部分的に四塩化ケイ素が過剰となるためか腐食が起こした。これが不純物の原因と考えられたので、今回はとりはずした。

このような変更を施した2回目の実験は以下のように進んだ。

- 1) 亜鉛融解容器の温度を900℃に制御するようにし、850℃から四塩化ケイ素の注入を開始したところ、開始と同時に多量の $ZnCl_2$ の生成が見られ、反応が順調に進行していることが分かった。
- 2) 1時間経過後も塩化亜鉛の生成が激しく認められたので更に四塩化ケイ素の注入を行い、全体として35回、計35gの注入を行った。
- 3) この間激しく塩化亜鉛の発生が有り、排ガス管の閉塞がしばしば起こった。このためその都度、ワイヤーを通して清掃を行った。
- 4) 35回、70分の反応後、30分程度そのままの温度で保持した。完全に亜鉛の蒸発が済んだことを確認したのち、電源を落とし、放冷した。
- 5) 放冷後の反応管の原料注入部近傍に黒色の綿状物の生成が見られた。また前項の実験では全く変化の無かった高温部分が黒色の析出物で覆われていた。
- 6) 排気管内には多量の析出物が認められた。これに体積濃度約10%に希釈した塩酸を加えたところ、一部は発泡しながら溶出し、無反応の黒色の塊状物が分離された。後述する粉末X線分析からこの物質はシリコンと同定された。
- 7) 反応温度1200℃において明らかにシリコンの生成が見られた。しかし析出形態から見て、固体で析出したように考えられた。シリコンを液体で取り出すには1200℃より高い温度が必要である。この温度域では他の反応物との分離が可能であり、温度とシリコントラップを適切に選択することによりシリコンのみを分離回収出来る見込みがある。

6. 生成物の同定

反応管のあちこちに生成した物質を粉末X線回折法で調べた。回折図形の同定を行った結果、Fig. 5に示すように、生成物は主として金属シリコンである。しかし、一部のサンプルでは微量の金属亜鉛、塩化亜鉛 (β 型)、二酸化ケイ素 (おそらくトリジマイト) が検出された。

前節で述べた黒色の綿状の物質はメノウ乳鉢をつかって容易に粉碎され、その回折パターンは結晶性の良いシリコン微結晶であることを示していた。この綿状物質のSEM写真をFig. 6に示す。この写真を見ると太さ100 nm程度の細い繊維状のシリコンが複雑に絡み合っ綿のようになっていることが分かる。シリコン繊維の表面

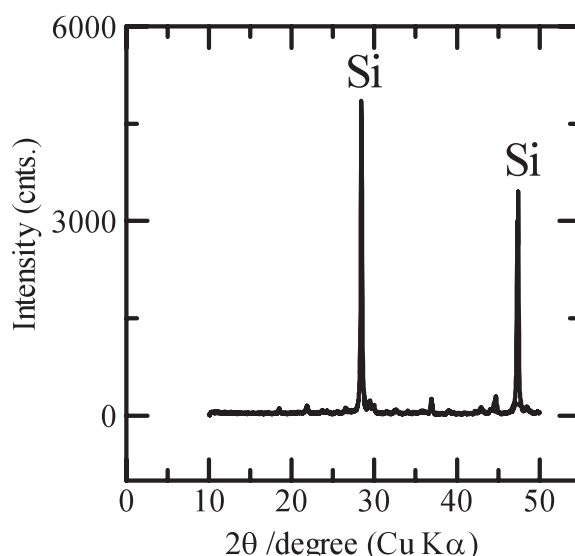


Fig. 5. Powder X-ray diffractogram of a typical reaction product.

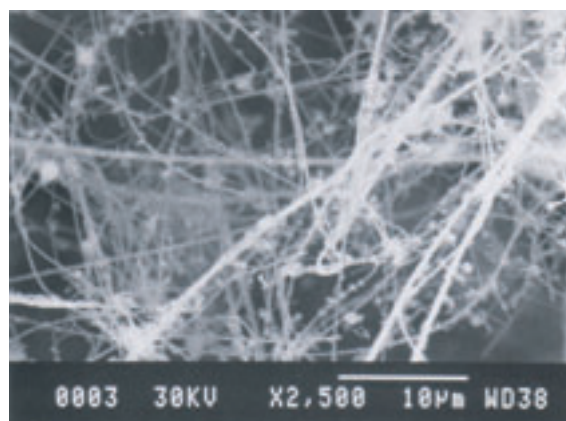


Fig. 6. Scanning electron micrograph of crystalline silicon fibers showing a 10 μ m scale bar.

は平滑で、単結晶あるいはチューブのようにもみえる。より詳細な微細構造は、今後行う予定のTEM観察から明らかにしたい。

なお、このような細かい繊維状シリコン以外に長さ数百マイクロン、太さ数マイクロンのまっすぐな針状体も観測された。これは大きき数マイクロン、厚さサブマイクロン以下の薄いシリコン板状粒子の集合体であった。

黒色の綿状物質は、このように二つの異なった微構造をもつシリコンから構成されていることがわかった。

7. まとめ

本研究は、四塩化ケイ素を亜鉛で還元し、シリコンを除く他の全ての成分を気相として反応炉外へ排出し、シリコンのみを液相ないし固相の高純度シリコンとしてとりだすことを目的としている。新しい製造方法を確立するにはまだ時間がかかりそうだが、反応温度1200℃では固相、また1300℃ではおそらく液相となるであろうと推定される。反応に関与する他の成分は907℃以上ですべ

て気相となっているので、他成分からシリコンを実験的に完全に分離、生成することについては、かなり期待のもとでそうな段階へ到達したといえよう。

今後の課題として、生成シリコンを液体として反応炉下部から取り出し、しかもガス成分との分離をよりよくするために、反応炉内の温度分布とガス流量の最適化をはかる必要がある。また、既に確立している塩化亜鉛の回収プロセスを組み込み、キャリアガスをアルゴンから塩化亜鉛に変更して、システムの完全な閉鎖化を行い、環境汚染問題をクリアできる実用プロセスにつなげることが課題である。究極の目標とされる水素社会に最も大きく貢献する太陽電池用高純度シリコンの新しい製造プロセスの可能性を見出すことが出来たと考えている。

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作業棟において実施された。同所における装置架台部分の設計と製作、および反応炉の組み立てと設置の最終段階では名古屋工業大学技術専門職員の荒木規氏に、実験装置の電源回りの工事および生成物のX線分析と電子顕微鏡観察に関しては同日比野寿氏にお世話になった。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設計と製作についてはマキシマ技研（八王子市明神町4-2-7-206）の牧島量氏にお世話になった。実験の後半からは第一電通株式会社（本社：東京都調布市下石原1-54-1、工場：岐阜県可児市大森 690-1）の佐

藤英範氏にも参画していただいた。

本研究は独立行政法人科学技術振興機構・受託研究実験調査費“高温気相亜鉛還元法によるシリコン製造技術”に基づいて実施された。また、セラミックス基盤工学研究センターにおいて共同実験をおこなうため、名古屋工業大学と島宗技術士事務所の間で共同利用研究「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16年10月1日～平成17年3月31日）の契約を結んだ。また、名古屋工業大学と第一電通株式会社の間で共同利用研究「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2月1日～平成17年3月31日）の契約を結んだ。

参考文献

- 1) たとえば下記の便覧を参照されたい。
ULSIプロセス材料実務便覧；津屋英樹監修；(株)サイエンスフォーラム社（1992）
- 2) 島宗孝之，吉川公，石澤伸夫：高純度シリコンの製造方法；特許公開番号2004-210594 特許庁（2004）
- 3) 島宗孝之，吉川公，石澤伸夫：シリコンの製造装置及び製造方法；特許公開番号2004-284935 特許庁（2004）
- 4) 島宗孝之，吉川公：溶融塩電解槽；特許公開番号2003-328173 特許庁（2003）
- 5) 島宗孝之，吉川公：高純度亜鉛の製造方法；特許公開番号2004-256907 特許庁（2004）