

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21246115

研究課題名（和文） 熔融シリコンのリンとボロンの同時除去

研究課題名（英文） Removal of phosphorus and boron from molten silicon

研究代表者

前田 正史（MAEDA MASAFUMI）

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：70143386

研究成果の概要（和文）：

太陽電池の原料となる高純度シリコンをより小さなエネルギーコストで製造するために、熔融シリコンからリンとボロンを同時に除去するプロセスの開発を行なった。高真空下でシリコンを電子ビームで溶解しながら酸素および水蒸気を吹き込み、リンおよびボロンを揮発除去する方法を探索した。これら反応性ガスの吹き込みによってリン除去が促進されるとともに、ボロンが酸化揮発する可能性が示された。不純物が揮発除去される反応について知見を得るために、ガス導入を可能としたダブルクヌーゼンセル質量分析法を開発し、シリコン-リン合金およびボロンから発生する蒸発種の同定および定量的評価を行った。

研究成果の概要（英文）：

A process to remove phosphorus and boron from molten silicon was studied in order to produce solar-grade silicon at lower energy cost. Oxygen and water vapor were injected into silicon melted with electron beam under high vacuum. Evaporative removal of phosphorus was enhanced by injection of the reactive gases, and evaporation of oxidized boron was also indicated. The mechanism of the reactions was studied by development of a double Knudsen cell mass spectrometer equipped with a gas-injection apparatus. Evaporated species from Si-P alloys and boron were identified and evaluated quantitatively.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	15,500,000	4,650,000	20,150,000
2010年度	12,400,000	3,720,000	16,120,000
2011年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
年度			
年度			
総計	34,800,000	10,440,000	45,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：高純度化，太陽電池，シリコン

## 1. 研究開始当初の背景

太陽電池の主たる原料はシリコン(Si)であり、99.9999%程度の純度が必要とされる。従来は半導体用 Si (99.99999999%) のオフグレード品が太陽電池用原料として利用

されていたが、太陽電池の需要増加にともなう原料供給が逼迫する状態となった。また、半導体用 Si の製造に用いられるジーマンス法は、不純物を含んだ Si（金属シリコン）を塩化・蒸留してから還元するものであり、

大きなエネルギー消費と環境負荷を伴った高コストのプロセスである。大量の太陽電池用 Si を安定的に供給するために、安価に Si を高純度化する新たなプロセスの開発が求められている。

金属 Si の不純物を冶金学的手法により除去するプロセスが、新たな太陽電池用 Si の製造方法として期待されている。例えば鉄や銅などの金属元素は、Si 中における偏析係数が小さいため、凝固精製によって許容濃度まで除去することが可能である。しかし、リン(P)およびボロン(B)は偏析係数が 1 に近いため、凝固を利用して除去することが困難であり、別の除去プロセスが必要である。

蒸気圧が大きい P に対しては、高温真空中で Si から揮発させる方法が有効である。すでに本研究代表者らによって、電子ビーム溶解による P 除去プロセスが開発された。電子ビームは高真空下での局所的な加熱が可能であるため、照射部の Si 表面から P を効率的に揮発除去することが可能である。

しかし、B は蒸気圧が Si よりも低く、単純に電子ビーム溶解しただけでは除去されず、逆に濃縮が進行する。一方、Si を水蒸気添加プラズマにより溶解すれば、不純物の B が BO(g) などの化合物として揮発除去される可能性について報告がされている。ただし B 除去プロセスの実用化にはコスト面等で課題が多い。したがって、不純物を多く含む金属 Si やスクラップシリコンから太陽電池級 Si を低コストに製造するために、新たな B 除去プロセスが必要である。

## 2. 研究の目的

本研究では、新しい Si 精製プロセスの開発を目的とし、熔融 Si からの P および B の除去方法の探索を行なった。とくに、反応性ガスを添加した電子ビーム溶解法を開発を目指し、P 除去の高速化および B 除去を試みた。電子ビーム溶解によって P と B を同時に除去することが可能となれば、少ないプロセスで金属 Si を太陽電池級 Si まで精製することが可能となり、今までにない低コストのプロセスが実現できる。

また、熔融 Si から P および B を除去するための反応条件を見出し、低コストのプロセスを実現するためには、これら不純物が揮発する機構を理解することが重要である。本研究では質量分析装置を利用して Si-P 試料の熱力学測定を行うとともに、反応性ガス共存下における B 化合物の揮発機構について調査を行った。

## 3. 研究の方法

(1) 電子ビーム溶解による P 除去の高速化を目指し、熔融 Si の表面温度、攪拌、チャ

ンバー内圧および反応性ガス添加が P の除去に与える影響を調査した。熔融 Si の表面温度を上げるために、電子ビーム出力を上げるとともに、水冷銅るつぼではなく断熱性の高いグラファイトるつぼを使用することを試みた。

熔融 Si の攪拌は、不活性ガスである Ar を吹き込むことにより行なった。通常の電子ビーム溶解は高真空中( $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$  Pa)で行なわれるため、溶解用チャンパーにガスを導入することは難しいが、本研究ではこれを可能にするための機構を作製した。さらに、本機構を用いて、反応性ガスである O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスを電子ビーム溶解中の Si へ吹き込み、P の除去速度への影響を調べた。

(2) 作製したガス吹き込み装置を用いて、熔融 Si へ水蒸気または O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスを吹き込み、B 除去への効果を調査した。

また、反応性ガスの効果をより明確にするために、ガス吹き込みを行わない単純溶解や、Ar 吹き込みの効果について詳細な調査を行った。同一の試料に対して電子ビーム溶解と組成分析を繰り返し、B 濃度の変化を追跡するとともに、溶解後試料内の B の分布を調べた。

さらに、各種の酸化物を Si とともに加熱することによって Si 中の B を酸化揮発できるかを予備的に調査した。

(3) Si 中 P を除去するのに適した反応条件を検討するためには、P の蒸発機構を明らかにすることが重要である。Si から P が揮発する反応を予想する上で必要となる情報を得るために、ダブルクヌーセンセル質量分析装置を用いて Si-P 合金を試料とした熱力学測定を実施した。本手法の測定原理を図 1 に示す。上部に穴(オリフィス)を有するクヌーセンセルに試料を入れ、真空中で高温に保持する。本研究室で用いる装置では、チャンパー内の圧力を約  $10^{-4}$  Pa とし、タンタルヒーターによって約 1450°C までの加熱が可能とする。試料からの蒸発種を、オリフィスの上方にある質量分析器で比電荷ごとにイオン電流として検出する。本研究で用いる装置では、複数のセルをホルダ上に並べて配置し、ホルダを回転することにより複数の試料を同一条件で測定することができる。試料(合金や酸化物)で検出されるイオン電流を、参照用の試料と比較することにより、正確に定量的な評価が可能である。本研究では、Cu-P 合金を参照用試料とし、Si-P 合金から蒸発する P(g) および P<sub>2</sub>(g) の蒸気圧を求めた。

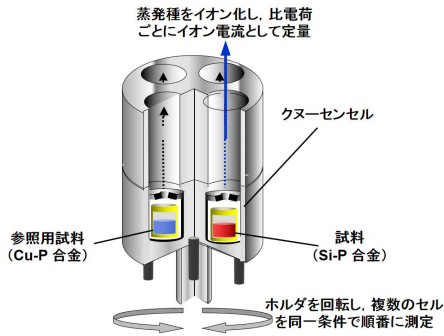


図 1 ダブルクヌーセンセル質量分析法の測定原理

(4) 高温において反応性ガスと共存する P および B が蒸発する挙動を調査するために、ガス導入機構付きのダブルクヌーセンセル質量分析装置を作製した。この装置を用いて、P および B が酸化物等の化合物として蒸発することを確認し、揮発を促進するために適する条件について検討した。

#### 4. 研究成果

(1) 熔融 Si の表面温度を二色式光高温計で測定し、電子ビーム出力との関係を確認した。熔融 Si の温度は出力を高めることにより 2000°C 以上まで上昇することが確認された。また、グラファイトのつぼを用いて断熱性を高めることによっても、温度の上昇が確認された。各出力で行なった P 除去試験では、表面温度が高いほど P の除去速度が大きくなることが確認された。

ガス吹き込み用の機構を備えた電子ビーム溶解装置を作製した(図 2)。上下に移動する吹き込み用のノズルを真空チャンバー内部に設け、マスフローコントローラーを用いてポンペから一定量のガスをチャンバー内および熔融 Si に供給できる機構とした。また、高温でも使用可能な水蒸気専用マスフローコントローラーを用いることで、電子ビーム溶解中の Si に水蒸気を吹き込む手法を確立した。

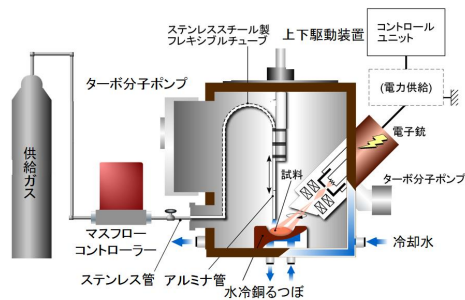


図 2 ガス吹き込み機構を備えた電子ビーム溶解装置の概略図

本機構を利用して熔融 Si に O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスを吹き込んだ結果、脱 P 速度が向上する結果が得られ、Si 中の P が PO(g) などとして揮発する可能性が示唆された。本結果については、後述の(4)の成果と関連する。

(2) 電子ビームによる Si の単純溶解においては、試料中で局所的に B 濃度が減少することが再現性よく観察された。この現象は、溶解した Si が凝固する際に B が偏って分配された結果と考えられるが、熔融 Si の精錬プロセスを開発する上では重要な知見である。

電子ビーム溶解中の Si に水蒸気もしくは O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスを吹き込み、Si 中の B 濃度の変化を調査した。ビーム出力およびガス流量を変えることにより B の除去が進行する反応条件を探索した結果、溶解時の反応条件によっては Si から B が除去されることが示唆された。とくに、ガス流量の制御によって適度な酸素ポテンシャルに調節することが、B の優先揮発を進行させるために重要であると予想した。

電子ビーム溶解を利用せず、熔融 Si に酸化物を共存させることで B の除去が可能かを予備的に調査した結果、反応条件によっては、溶解初期において B が一部揮発する可能性が示唆された。

(3) Cu-P を参照用の試料とし、Si-P 合金から蒸発する P のイオン電流を測定することで、Si-P 中の P の平衡蒸気圧を求めた。測定結果は過去の報告値とよく一致し、これをもとに熔融 Si から P が蒸発する機構について考察した。これまでに報告されている電子ビーム溶解試験においては、多くの場合、P の揮発は熔融 Si 表面での反応が律速されていると予想される。また、Si 中の P 濃度が比較的高く、表面温度が低い条件(例えば 1600°C において Si 中 P の濃度が 1000 ppm の場合)では、P<sub>2</sub>(g) としての揮発が支配的となっていることが推定される。逆に、P 濃度が低く、高温で溶解される条件(例えば、P 濃度が 10 ppm) ならば P(g) としての揮発が支配的となる。さらに温度が高い場合は、熔融 Si 中もしくは気相中の物質移動が律速過程となることが予想された。

(4) 作製したガス導入機構付きダブルクヌーセンセル質量分析装置の概略を図 3 に示す。本装置は、マスフローコントローラーによってクヌーセンセルの下部から試料にガスを供給するものである。

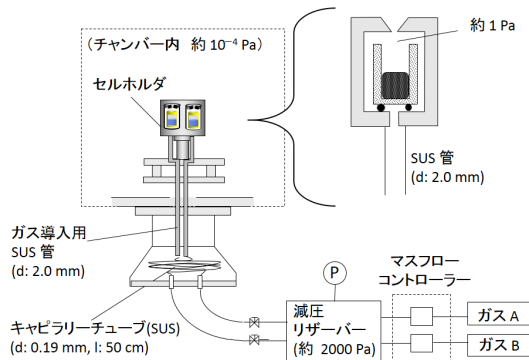


図 3 ガス導入機構付きダブルクヌーセンセル質量分析装置

本装置では、まず混合比を調整した CO-CO<sub>2</sub> ガスを導入することにより試料近傍の酸素ポテンシャルを制御することを試みた。CO-CO<sub>2</sub> 混合ガス共存下における Si-P からの蒸発種を調査した結果、PO(g) の生成が確認された。

B に対しても同様の試験を行った結果、ガスを導入しないときは 1200°C において純 B からの蒸発種が検出されなかったのに対し、CO-CO<sub>2</sub> 混合ガス導入時には BO(g) や B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g) の発生が確認された。さらに Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスおよび Ar-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 混合ガスを導入し、B 化合物が蒸発する条件および気体分子の種類について調査した。測定結果からは、Ar-O<sub>2</sub> などの酸化性ガスを吹き込むことで、Si-B 中の B が BO(g) および B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g) として揮発することが示された。しかしこの場合、気体の SiO が多量に発生するために、Si からの B の除去ができない。一方、Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O などの弱酸化性ガスを吹き込んだ測定の結果から、BOH(g) として B が除去できると予想した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. T. Kemmotsu, T. Nagai and M. Maeda: “Removal Rate of Phosphorus from Molten Silicon”, High Temperature Materials and Processes, 査読有, Vol. 1-2, pp. 17-22, 2011.  
DOI: 10.1515/htmp.2011.002

[学会発表] (計 9 件)

1. 永井 崇, 山下智司, 前田正史; “シリコンからの脱リンのための熱力学” 質量分析学会 高温質量分析部会, 2013 年 3 月 11 日, 東京.

2. T. Nagai and M. Maeda: “Thermodynamic Study for Removal of Phosphorus from Molten Silicon”, The 7th Workshop on Reactive Metal Processing, 2012 年 3 月 16 日, Cambridge, MA, USA.
  3. Takashi Nagai, Hideaki Sasaki, Masafumi Maeda, “Thermodynamic Study for Removal of Phosphorus from Molten Silicon”, 2012 TMS Annual Meeting & Exhibition, 2012 年 03 月 14 日, Orlando, FL, USA.
  4. 永井 崇, 前田正史, “シリコンからの脱リンのための熱力学”, 日本金属学会 秋季大会, 2011 年 11 月 07 日, 沖縄
  5. Takashi Nagai and Masafumi Maeda, “Removal of Phosphorus from Molten Silicon by Electron Beam Melting Technique”, European Metallurgical Conference EMC 2011(6th European Metallurgical Conference), 2011 年 06 月 28 日, Dusseldorf, Germany.
  6. T. Kageyama, T. Nagai and M. Maeda: “Purification of Silicon by Electron Beam Melting Technique”, The 6th Workshop on Reactive Metal Processing, 2011 年 3 月 17 日, Pasadena, CA, USA (ポスター発表)
  7. T. Nagai, T. Kageyama and M. Maeda: “Purification of Silicon by Electron Beam Melting Technique”, 2011 TMS Annual Meeting & Exhibition, 2011 年 3 月 3 日, San Diego, CA, USA.
  8. 永井 崇, 見持貴之, 前田正史; “電子ビーム溶解法による溶融 Si からの P の除去”, 日本金属学会, 2010 年 9 月 26 日, 札幌.
  9. 景山友喜, 永井 崇, 木村久雄, 前田正史; “溶融シリコンからの不純物除去”, 資源・素材学会関東支部, 第 7 回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会, 2010 年 8 月 2 日, 東京 (ポスター)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
前田 正史 (MAEDA MASAFUMI)  
東京大学・生産技術研究所・教授  
研究者番号: 70143386

(2) 研究分担者

岡部 徹 (OKABE TORU)  
東京大学・生産技術研究所・教授  
研究者番号：00280884

(3) 研究分担者

永井 崇 (NAGAI TAKASHI)  
千葉工業大学・工学部・准教授  
研究者番号：40533633

(4) 研究分担者

大蔵 隆彦 (OKURA TAKAHIKO)  
東京大学・生産技術研究所・特任教授  
研究者番号：00400523

(5) 研究分担者

佐々木 秀顕 (SASAKI HIDEAKI)  
東京大学・生産技術研究所・特任助教  
研究者番号：10581746