金属熱還元法による太陽電池用高純度シリコンの製造プロセス

安田 幸司* 岡部 徹

東京大学生産技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 1 (2010), pp. 1-9
© 2010 The Japan Institute of Metals
OVERVIEW

Production Processes of Solar Grade Silicon Based on Metallothermic Reduction

Kouji Yasuda* and Toru H. Okabe

Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, Tokyo 153-8505

High purity silicon used for photovoltaic application, namely solar grade silicon (SOG-Si), has been commercially supplied mainly from the off-grade high purity silicon manufactured by the Siemens process. However, recent and rapid growth in solar cell production induces a serious shortage of SOG-Si. With an aim of resolving low productivity of the Siemens process, various types of SOG-Si production/purification processes have been invented as a post-Siemens process. Some processes are currently under development aiming at establishment of commercial process. These processes can be classified into the following three technologies: (1) decomposition and/or hydrogen reduction of silane gases by improving the current commercial Siemens-based processes, (2) metallothermic reduction of silicon halide compounds by zinc or aluminum, and (3) upgrading metallurgical-grade silicon by employing metallurgical purification methods.

This paper reviews the features of the SOG-Si production processes, particularly the processes based on the metallothermic reduction. These metallothermic reduction processes are classified from the viewpoint of the reductant types and silicon compounds. The future prospect for the development of new high purity silicon production process is presented.

(Received July 23, 2009; Accepted August 26, 2009)

Keywords: high purity silicon, solar cells, polycrystalline silicon, smelting, reduction process, metallothermic reduction

1. はじめに

現在、新エネルギーとして導入が進められている太陽電池であるが、2006年から2008年にかけて、原料として用いる太陽電池用Si(SOG-Si; Solar Grade Silicon, 6N純度)の供給が不足する事態に陥った。現在は需給バランスがやや落ち着いた感があるものの、長期的には原料となる高純度Siが再び不足すると予想されている。そのため、現在法のSiemens法^{1,2)}に代わる、太陽電池用Siを高い生産性で製造できる新製錬プロセスの開発が活発に進められている。

現在の技術で確実に目的の不純物を除去してSiの純度を上げる方法としては、Siを高い分離能・精製能を有するSi化合物へと一旦転化した後に、その化合物を精製してから再びSiへと還元する方法がある。現行の高純度Siの主たる製造法であるSiemens法の場合も、精製能が高い化合物を高純度化する手法を利用してSi中の不純物の除去が行われている。この種のプロセスにおいては、精製された超高純度シリコン化合物を原料として用い、これを高い純度の還元剤を用いて還元して高純度Siを製造する必要がある。

Fig. 1は、過去に検討された代表的なプロセスにおける、

Fig. 1 Relationship between the feed and reductant in the production process of solar grade silicon³⁾.

* 現在：株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ
(Present address: Osaka Titanium Technologies Co., Ltd.)

Fig. 2 (a) Ellingham diagram for several chlorides for Si production^{3,4)}. (b) Vapor pressure of selected metals and chlorides^{3,4)}.

シリコン化合物と還元剤の関係を整理した図である³⁾。図では SiO_2 を除き、上にあるシリコン化合物ほど熱力学的に安定であり還元が難しい化学種を表記している。また、炭素を除く還元剤については、図中の上にあるものほど還元力の大きいものを並べている。シリコン化合物としては、ハロゲン化物、水素化物、水素ハロゲン化物などの精製が容易な化合物が用いられる。Fig. 2(a)に示す塩化物系のエリッガム図からもわかるように^{3,4)}、シリコン化合物は他の活性金属と較べて比較的還元が容易な化合物であり、様々な還元剤が利用可能である。また、還元剤は固体、液体、気体のいずれの状態でも供給が行われる一方で、Fig. 2(b)からもわかるようにシリコンのハロゲン化物などは蒸気圧が高いため^{3,4)}、

Fig. 3 Comparison of the several polycrystalline Si production processes utilizing the zincothermic reduction of SiCl_4 . The processes were developed by (a) DuPont⁵⁻⁸⁾, (b) Battelle Columbus Laboratories^{11,12)}, (c) Sumitomo Sitix¹³⁾, (d) Chisso¹⁶⁾, and (e) Shinetsu Chemicals¹⁷⁾.

還元時にはこれらのシリコン原料はガスの状態で用いられる。

本稿では、過去に行われてきた種々の Si 製造プロセスとそれらの特徴を、金属熱還元法を中心に紹介する。Fig. 1 に示したように金属熱還元法としては、これまでに、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al)、アルカリ金属であるナトリウム (Na) やカリウム (K)、アルカリ土類金属であるマグネシウム (Mg) などを還元剤として用いたプロセスが検討されており、本稿ではそれらを還元剤ごとに整理して紹介する。なお、Siemens 法やこれを発展させた手法、水素還元や熱分解を利

Table 1 Silicon production processes based on the zincothermic reduction or aluminothermic reduction proposed or investigated in the past.

Name/Reference	Chemical reaction/Temperature/Note	Shape of products
Zincothermic reduction of SiCl_4		
DuPont Process/Lyon <i>et al.</i> ⁵⁾	$\text{SiCl}_4 (\text{g}) + 2 \text{Zn} (\text{g}) \rightarrow \text{Si} (\text{s}) + 2 \text{ZnCl}_2 (\text{g})$ / 1223 K / Batch-type process, Si with 99.97% purity was obtained.	Fiber
DuPont Process/Bertrand ⁶⁻⁸⁾	$\text{SiCl}_4 (\text{g}) + 2 \text{Zn} (\text{g}) \rightarrow \text{Si} (\text{s}) + 2 \text{ZnCl}_2 (\text{g})$ / 1173–1523 K / Continuous process, fluidized bed reaction, Si with 99.9+ % purity was obtained.	Powder
Not provided/Johnson and Amick ⁹⁾	$\text{SiCl}_4 (\text{g}) + 2 \text{Zn} (\text{g}) \rightarrow \text{Si} (\text{s}) + 2 \text{ZnCl}_2 (\text{g})$ / 1073–1273 K / SiCl_4 was diluted with carrier gas.	Fiber
Not provided/Ishino and Matsumoto ¹⁰⁾	$\text{SiCl}_4 (\text{g}) + 2 \text{Zn} (\text{l, g}) \rightarrow \text{Si} (\text{s}) + 2 \text{ZnCl}_2 (\text{g})$ / 773–1423 K / Pressure during the reaction was evaluated.	Deposit
Battelle Columbus Laboratories/Browning <i>et al.</i> ^{11,12)}	$\text{SiCl}_4 (\text{g}) + 2 \text{Zn} (\text{g}) \rightarrow \text{Si} (\text{s}) + 2 \text{ZnCl}_2 (\text{g})$ / 1100–1300 K / Semi-continuous process, fluidized bed reaction, ZnCl_2 was electrolyzed into Zn and Cl_2 in ZnCl_2 -KCl molten salt.	Powder
Sumitomo Sitix/Natume <i>et al.</i> ¹³⁾	$\text{SiCl}_4 (\text{g}) + 2 \text{Zn} (\text{l}) \rightarrow \text{Si} (\text{s}) + 2 \text{ZnCl}_2 (\text{g})$ / – 1073 K / ZnCl_2 was electrolyzed into Zn and Cl_2 .	Deposit
Not provided/Shimamune and Yoshikawa ¹⁴⁾	$\text{SiCl}_4 (\text{g}) + 2 \text{Zn} (\text{g}) \rightarrow \text{Si} (\text{s}) + 2 \text{ZnCl}_2 (\text{g})$ / 1183–1473 K / Reaction occurred on the Si seed crystal.	Epitaxial deposit
Umicore Belg/Robert and Zijlema ¹⁵⁾	$\text{SiCl}_4 (\text{g}) + 2 \text{Zn} (\text{l}) \rightarrow \text{Si} (\text{s}) + 2 \text{ZnCl}_2 (\text{g})$ / 1005–1180 K / Produced Si was purified at a temperature above the melting point of Zn.	Deposit
Chisso (Japan Solar Silicon)/Honda <i>et al.</i> ¹⁶⁾	$\text{SiCl}_4 (\text{g}) + 2 \text{Zn} (\text{g}) \rightarrow \text{Si} (\text{s}) + 2 \text{ZnCl}_2 (\text{g})$ / 1073–1473 K / Continuous production	Fiber
Shinetsu Chemicals/Sakaguchi ¹⁷⁾	$\text{SiCl}_4 (\text{g}) + 2 \text{Zn} (\text{l, g}) \rightarrow \text{Si} (\text{s}) + 2 \text{ZnCl}_2 (\text{g})$ / 1073 K – / Zn was supplied as fine particles.	Deposit
Aluminothermic reduction of SiCl_4		
Not provided/Weaver ¹⁸⁾	$3 \text{SiCl}_4 (\text{g}) + 4 \text{Al} (\text{l}) \rightarrow 3 \text{Si} (\text{s}) + 4 \text{AlCl}_3 (\text{g})$ / 1173–1473 K / Property of produced Si was not provided.	Not provided
Not provided/Yoshizawa <i>et al.</i> ¹⁹⁾	$3 \text{SiCl}_4 (\text{g}) + 4 \text{Al} (\text{l}) \rightarrow 3 \text{Si} (\text{s}) + 4 \text{AlCl}_3 (\text{g})$ / 1023–1273 K / Si with 99.9% purity was obtained.	Powder, Fiber, Dendrite
Toth Aluminum Corp./Terry <i>et al.</i> ²⁰⁾	$3 \text{SiCl}_4 (\text{l, g}) + 4 \text{Al} (\text{s}) \rightarrow 3 \text{Si} (\text{s}) + 4 \text{AlCl}_3 (\text{l, g})$ / 200–850 K / Solid Al was used as a reductant.	Not provided
Bayer AG/Woditsch <i>et al.</i> ²¹⁾	$3 \text{SiCl}_4 (\text{g}) + 4 \text{Al} (\text{s}) \rightarrow 3 \text{Si} (\text{s}) + 4 \text{AlCl}_3 (\text{g})$ / 823–923 K / AlCl_3 was electrolyzed into Al and Cl_2 .	Cake
Sumitomo Chemicals/Saegusa and Yamabayashi ²²⁾	$3 \text{SiCl}_4 (\text{g}) + 4 \text{Al} (\text{l}) \rightarrow 3 \text{Si} (\text{s}) + 4 \text{AlCl}_3 (\text{g})$ / 673–1473 K / AlCl_3 was electrolyzed into Al and Cl_2 .	Deposit
Shinetsu Chemicals/Sakaguchi ¹⁷⁾	$3 \text{SiCl}_4 (\text{g}) + 4 \text{Al} (\text{l}) \rightarrow 3 \text{Si} (\text{s}) + 4 \text{AlCl}_3 (\text{g})$ / 1073 K – / Al was supplied as fine particles.	Deposit

用する高純度 Si の製造法については、別報³⁾を参照されたい。さらに、現在検討が行われている新規プロセスを原理から再検討することで、太陽電池用 Si の製造プロセスの将来像の模索を試みる。

2. ハロゲン化シリコンの亜鉛還元

金属熱還元法による高純度 Si の製造は、他の製造法と比べて、歴史的に最も古くから行われている。特に、以下の反応式で示される SiCl_4 の Zn 熱還元法による Si 製造法は、Siemens 法以前の工業的な高純度 Si 製造法であり、広く開発が行われた。

過去に行われた、Zn 還元による高純度 Si 製造法を Table 1 にまとめ、代表的なプロセスの原理を Fig. 3 に示す⁵⁻¹⁷⁾。

初期の Zn 還元法は DuPont 社により開発され、1951 年には工業的製造が開始された⁵⁻⁸⁾。Fig. 4 にフロー図を示す DuPont 法では、950℃において SiCl_4 ガスと Zn ガスを反応させることにより、高純度 Si の製造を行う。還元剤の Zn は Si との化学的親和性が小さいためケイ化物を作らない²³⁾。また、Zn と副生成物の塩化亜鉛 (ZnCl_2) の高温における蒸気圧が高く、反応温度において Zn を含む化学種は全て気相として存在する。そのため、反応後の Zn および ZnCl_2 は容易に揮散させて除去することができる。さらに、当時で

Fig. 4 Process flow chart for the DuPont process⁵⁻⁸⁾.

も蒸留法などにより 5N 純度の Zn の製造が可能であったため、高純度 Si を得ることが可能であった。しかし、Zn の還元力が強く、 SiCl_4 のみならず不純物の三塩化ホウ素 (BCl_3) も同時にホウ素へと還元されるため、DuPont 法では反応系内に B が混入すると生成 Si に混入する問題がある。また、

Si 1 kg を得るために Zn を 4.65 kg も必要とするため、DuPont 法では大量の ZnCl_2 が副生成物として発生する。Zn 熱還元法を大型プロセスとして利用する場合、 ZnCl_2 の循環利用は重要な課題である。さらに、1950 年代の技術水準では、高純度の反応気体を輸送する技術にも困難があり、高い機密性が要求される大型反応装置を長期間、連続的に運用する上で種々の障害が残っていた。このため、後に開発された Siemens 法に押される形で 1962 年に商業的製造を中止した。

1970 年代から 1980 年代初頭にかけて、Battelle Columbus Laboratories では、 SiCl_4 の Zn 還元で流動床を用いる(半)連続製造法が工業的プロセスを視野として研究された^{11,12)}。この手法では、DuPont 法とは異なり、Fig. 5 に示すような ZnCl_2 を循環利用するクローズドサイクルが提唱され、主な工程は塩化工程、精製工程、還元工程、電解工程の 4 つから成っている。還元工程における副生成物の ZnCl_2 は回収され、電解後に Zn は還元工程へ、 Cl_2 は塩化工程へとリサイクルされる。副生成物の ZnCl_2 を廃棄あるいは外販する必要が無いだけでなく、電解工程で再生される Zn の純度を高いレベルに維持できるため、生成する Si への不純物の混入を少なく抑えられるといった長所がある。クローズドサイクルを用いた SiCl_4 の Zn 還元による Si 製造法は、1999 年に住友シチックスからも特許が出願されている¹³⁾。

Zn 還元法による析出物の形状は、繊維状の Si が得られると過去に多く報告されているが^{5,9,16)}、Si の種結晶を用いるとエピタキシャル状に成長させることができるの特許も存在する¹⁴⁾。近年では、チッソが新日鉄ホールディングスや東邦チタニウムと協力して、 SiCl_4 の Zn 還元による太陽電池級 Si の製造法を開発し、2010 年度より工業的製造を開始する予定との報告もあり、注目を集めている^{16,24)}。他にも、いくつかの企業が Zn 熱還元法による高純度 Si の製造を試みているようであるが、詳細は明らかではない。Zn 熱還元法は、Zn の循環利用とその純度管理、さらには得られる Si の純度や析出形態、エネルギー効率の問題が解決できれば、

Fig. 5 Process flow chart for the silicon production by metal-thermochemical reduction of SiCl_4 .

大型の量産プロセスとして発展する可能性が大きい。

3. ハロゲン化シリコンのアルミニウム還元

SiCl_4 の Al 還元による高純度 Si 製造法も、現在までに多くの研究がなされており、代表的なものを Table 1 にまとめて示す¹⁷⁻²²⁾。Al も Si との化学的親和性が小さい元素であり、ケイ化物を作ることは無い²³⁾。しかし、Al の蒸気圧は 1300 K でも 10^{-7} atm と低く⁴⁾、還元剤に Al を用いる場合は前述の Zn の場合と異なり、気相で Al の供給を行うことができない。このため、還元剤の Al は固体もしくは液体の形で供給される。一方、副生成物の塩化アルミニウム (AlCl_3) は蒸気圧が高いため気体として除去される。

過去の代表的な報告におけるプロセス図を Fig. 6 にまとめて示す。1961 年の吉沢らの報告によると、生成する Si の形

Fig. 6 Comparison of the several polycrystalline Si production processes utilizing the aluminothermic reduction of SiCl_4 . The processes were developed by (a) Yoshizawa *et al.*¹⁹⁾, (b) Bayer AG²¹⁾, (c) Sumitomo Chemicals²²⁾, and (d) Shinetsu Chemicals¹⁷⁾.

状は SiCl_4 の供給速度により異なり、粉末状、樹状、繊維状などの形状で得られる¹⁹⁾。Zn 還元と同様に、副生成物の AlCl_3 は電気分解によって Al と塩化剤の塩素 (Cl_2) ガスに再生し循環利用できるため、Al 熱還元法によるクロードサイクルの特許も Bayer 社から出願されている²¹⁾。近年では、住友化学や信越化学からも、クロードサイクルによる SiCl_4 の Al 還元の特許が出願されている^{17,22)}。Al を還元剤に用いた場合には、反応条件によっては液体の Si-Al 合金が一部生成する可能性がある。しかし、Si-Al 合金相からの相分離により Si 相が析出する場合には、ホウ素(B)やリン(P)などの不純物が合金相に残るために純度の高い Si が得られるとの報告があり²⁵⁻²⁷⁾、不純物の混入に強いプロセスの構築が可能となる。太陽電池級 Si への Al の許含有量が約 0.01 ppm 以下であるのに対して²⁸⁾、Si 中への Al の固溶量は温度によって異なるが 100 ppm オーダーと高い。このため、還元後に得られた Si は、偏析法を利用するなどして Al 含有量の少ない Si に精製する必要がある。Al 成分の除去法としては、複数回の偏析処理、もしくは電子ビーム(EB)などによる揮発処理が、金属級 Si の精製に用いられている^{29,30)}。しかし、これらの手法を用いると精製コストが高くなるため、有効な Al 除去法の開発が必要となっている。

4. ハロゲン化シリコンのアルカリ金属/アルカリ土類金属による還元

代表的な報告を Table 2 にまとめて示すように、還元剤に Na や K などのアルカリ金属や、Mg などのアルカリ土類金属を用い、ハロゲン化 Si を還元することで Si を製造する方法も、過去に数多く研究されている³¹⁻⁴¹⁾。

また、1824 年にスウェーデンの科学者 J. J. Berzelius により歴史上初めて Si が単離された際の反応も、アルカリ金属の 1 つである K を還元剤として用いた反応であった。Berzelius は、まず SiO_2 とフッ化水素酸(HF)との反応で得られた SiF_4 を K と反応させ、複合フッ化物である珪フッ化カリウム(K_2SiF_6)を製造した。次いで、 K_2SiF_6 を粒状の K と混合し試験管中で加熱したところ、Si が還元されケイ化カリウムが生成した。還元で得られた生成物を水洗することで、ケイ化カリウム中のカリウムが副生成物のフッ化カリウムとともに除去され、Si が単離された⁴²⁾。

アルカリ金属やアルカリ土類金属による熱還元法では、還元剤の金属は蒸気で供給できるが、一般に反応生成物の塩は蒸気圧が低く、液体や固体として析出する条件となることが多い。したがって、還元反応後に生成 Si と反応生成物の塩との分離を行うには、水洗いなどの分離操作を行う必要がある。中には、Fig. 7 に示すように、プラズマを用いた超高温中(約 2000 K)で反応を行い、副生成物のハライド塩を気相として除去するという報告もある³⁴⁻³⁶⁾。この場合、ハライド塩は、乾式法による再生が可能であり、例えば電解工程により Na 金属と Cl_2 ガスへと再生して循環利用できる。

四フッ化ケイ素(SiF_4)を原料に用いるプロセスとしては、Na 還元による Si 製造法が工業化を視野に入れた製造法として、過去に Stanford Research Institute で研究された(Fig. 8)^{38,39)}。この際の原料となる SiF_4 は、肥料の副生成物として大量に得られる安価な H_2SiF_6 から製造される。 SiF_4 と Na との反応でも副生成物として固体のフッ化ナトリウム(NaF)が得られるため、Fig. 8(b)にあるように水洗いによる Si と塩との分離工程が必要となる。

一般的には、Na や K, Mg などのアルカリ金属やアルカリ土類金属は Si との化学的親和力が強く、ケイ化物が存在す

Table 2 Silicon production processes based on the metallothermic reduction of silicon halides by alkali/alkaline earth metals proposed or investigated in the past.

Name/Reference	Chemical reaction/Temperature/Note	Shape of products
Reduction of SiCl_4 by alkali/alkaline earth metal		
Not provided/Vournasos ³¹⁾	$\text{SiCl}_4 + 4\text{K} \rightarrow \text{Si} + 4\text{KCl}$ /not provided/Details were not provided.	Not provided
Stanford Conn./Aries ³²⁾	$\text{SiCl}_4(\text{g}) + 4\text{Na/K}(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 4\text{NaCl/KCl}(\text{l})$ /1073–1423 K/Produced Si was washed with pure water.	Powder, Granule
Univ. Zagreb/Kamenar and Grdenic ³³⁾	$\text{SiCl}_4/\text{SiBr}_4(\text{g}) + 4\text{Na}(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 4\text{NaCl/NaBr}(\text{l})$ /573–1153 K/Reduction was conducted under vacuum or H_2 atmosphere.	Powder
Westinghouse Electric Corp./Fey <i>et al.</i> ³⁴⁾	$\text{SiCl}_4(\text{g}) + 4\text{Na/2 Mg}(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}, \text{l}) + 4\text{NaCl/2 MgCl}_2(\text{g})$ /–1973 K/Reduction in arc plasma reactor.	Not provided
National Aeronautics Space Admin./Frosch <i>et al.</i> ^{35,36)}	$\text{SiCl}_4(\text{g}) + 4\text{Na}(\text{l}, \text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{l}) + 4\text{NaCl}(\text{g})$ /2000–2200 K/Liquid Na is supplied through an atomizer, Reduction in arc plasma reactor.	Not provided
Reduction of SiF_4 or fluorosilicate by alkali/alkaline earth metal		
Not provided/Berzelius	$\text{K}_2\text{SiF}_6(\text{s}) + 4\text{K}(\text{l}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 6\text{KF}(\text{s})$ /not provided/Historically first isolation of Si	Not provided
Not provided/Eringer ³⁷⁾	$\text{SiF}_4(\text{g}) + 4\text{Na}(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 4\text{NaF}(\text{s})$ /773–1273 K/Produced Si was washed with acids.	Powder
Stanford Research Institute International/Sanjurjo <i>et al.</i> ^{38,39)}	$\text{SiF}_4(\text{g}) + 4\text{Na}(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 4\text{NaF}(\text{s})$ /423–1673 K/Produced Si was washed with acids.	Powder
United States Department of Energy/Schmidt <i>et al.</i> ⁴⁰⁾	$\text{SiF}_4(\text{g}) + 4\text{Na/2 Mg}(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 4\text{NaF/2 MgF}_2(\text{s})$ /–1273 K/Reductant having low packing density was used.	Deposit
Wacker-Chemie and Dow Corning/Auner ⁴¹⁾	$\text{SiF}_4(\text{g}) + 4\text{Na}(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 4\text{NaF}(\text{s})$ /773–1273 K/ NaF was converted into NaCl by reacting with H_2SO_4 and CaCl_2 , successively. NaCl was electrolyzed into Na and Cl_2 .	Not provided

Fig. 7 Schematic illustration of the reactor for polycrystalline Si production by reduction of SiCl_4 by Na/Mg liquid/vapor³⁴⁻³⁶⁾.

とフッ化ナトリウム(NaF)の混合物であり、ケイ化物の生成は確認されなかった。Si-Na系には、 NaSi 、 NaSi_2 、 $\text{Na}_4\text{Si}_{23}$ 、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ といった化合物が存在するにもかかわらず²³⁾、Na還元によるSi製造法において、これら化合物が生成しなかった理由は不明であるが、高温におけるNaの高い蒸気圧(Naの沸点は1156 K)が要因である可能性がある。前述のZnやAlによる還元法と同様、還元工程で得られる副産物の塩を電気分解して再利用し、高純度のアルカリ金属/アルカリ土類金属を製造することにより、クローズドサイクルを構築することが可能である。

5. 金属熱還元法の還元剤別の特徴と各高純度シリコン製造プロセスの特徴の比較

前章までに、過去に行われたシリコン化合物からのSi製造法を、還元剤別に分けて紹介した。各還元剤を利用した場合のプロセスの特徴をTable 3に、さらに各高純度Si製造法の特徴をTable 4にまとめた。高純度Si製造を目的としたプロセスにおいては、シリコン化合物を還元する還元剤には、

- (1) 高純度の還元剤を容易に製造して利用することができる
- (2) 生成Siと化合物を作らないもしくは作りにくい
(あるいは作ったとしても容易に分離・除去できる)
- (3) 反応後に副生成物や過剰の還元剤の分離や除去が容易
- (4) 反応容器を侵すことがない
- (5) 安価かつ再生する場合のエネルギーコストが低い

などといった条件が求められる。

上に挙げた5つの条件を最も満たす還元剤は H_2 であり、 SiHCl_3 や SiH_4 の熱分解や H_2 還元を用いたSiemens法ベースのプロセスは、確実に高純度のSiが得られるという点で優れている。しかし、前報³⁾で説明したように、 H_2 は還元剤として還元力が弱く、 SiHCl_3 や SiH_4 などの熱分解や H_2 を用いた反応はSiの生成速度が小さいために、生産性が低いという欠点がある。また、シラン系ガスの製造工程は複雑な多段階反応を用いたプロセスであり、シラン系ガスの製造コストも高い。現在開発中の流動床を用いたSi製造法やSiの溶融析出法は、反応速度の増加が可能だけでなく、装置下部から(半)連続的に生成Siを回収できる。このため、これらのプロセスは、(半)連続プロセスとしても構築可能であり、高い生産性を達成できる可能性を秘めている。流動床による反応は、原理的には分解が容易な SiH_4 の熱分解反応との相性が良いが、コスト的な面を考えると製造コストが高い SiH_4 よりは SiHCl_3 の方が優れており、今後は SiHCl_3 を用いた反応が主流になると予想される。

還元剤にZnやAl、アルカリ金属/アルカリ土類金属を用いる、ハロゲン化シリコンの金属熱還元によるSi製造法は、Siemens法ベースのプロセスが利用する H_2 還元や熱分解と比較して、還元反応の速度が桁違いに大きく、量産プロセスを設計する点で生産性を大幅に増大できる点が大きなメリットである。さらに、金属熱還元法によるSi製造法は、例えばZn還元法ではすでに流動床による反応の報告があるよう

(a)

(b)

Fig. 8 (a) Schematic illustration of the reactor and (b) process flow chart for polycrystalline Si production by reduction of SiF_4 by sodium^{38,39)}.

る²³⁾。このため、これらの金属を還元剤に用いる場合、Siから還元剤を除去する必要がある。特許やVournasosの報告³¹⁾ではケイ化物の生成の有無は不明であるが、還元剤にNaを用いたKamenarら³³⁾やSanjurjoら³⁸⁾の報告では、生成物はそれぞれ、Siと塩化ナトリウム(NaCl)の混合物、Si

Table 3 Features of the reductant of silicon halide compounds for solar grade silicon production.

Reductant	Advantages	Disadvantages
Hydrogen	<ul style="list-style-type: none"> ◎No solid-compound formation ◎Easy to purify ◎Easy to supply in gas phase 	<ul style="list-style-type: none"> × Thermodynamically unfavorable reaction × Very slow reaction, low productivity × Complicated procedure for silane gases △Difficult to handle silane gases
Zinc	<ul style="list-style-type: none"> ◎No silicide formation ◎Easy to supply in gas phase ◎Easy to remove the byproduct ○Low electrolysis voltage 	<ul style="list-style-type: none"> △Electrolysis of ZnCl_2 is not established △Removal of Zn from solid solution
Aluminum	<ul style="list-style-type: none"> ◎No silicide formation ◎Easy to remove the byproduct ○Low electrolysis voltage 	<ul style="list-style-type: none"> × Difficult to remove the unreacted Al △Electrolysis of AlCl_3 is not established △Removal of Al from solid solution
Alkali/alkaline earth metal	<ul style="list-style-type: none"> ◎Easy to supply in gas phase ◎Electrolysis of metal chloride is established 	<ul style="list-style-type: none"> × Formation of silicides × Difficult to separate/recover product Si △Energy consuming electrolysis

Table 4 Features of the solar grade silicon production processes.

Process	Advantages	Disadvantages
Siemens Process	<ul style="list-style-type: none"> ◎Very high-purity silicon obtainable ◎Resistant to contamination 	<ul style="list-style-type: none"> × Batch-type process × Very slow production speed × Low energy efficiency △Complicated process
Komatsu Process	<ul style="list-style-type: none"> ◎Very high-purity silicon obtainable ◎Resistant to contamination 	<ul style="list-style-type: none"> × Batch-type process × Very slow production speed × Low energy efficiency △Complicated process
Fluidized bed reaction	<ul style="list-style-type: none"> ◎Very high-purity silicon obtainable ◎Resistant to contamination ○Semi-continuous process 	<ul style="list-style-type: none"> × Low energy efficiency △Slow production speed △Complicated process
Thermal decomposition or H_2 reduction of silicon halides	<ul style="list-style-type: none"> ◎Very high-purity silicon obtainable 	<ul style="list-style-type: none"> × Batch-type process × Large amount of halogen or silicon halide produced as a byproduct △Slow production speed
Zincothermic/Aluminothermic reduction	<ul style="list-style-type: none"> ◎High-speed reduction process ○Semi-continuous process ○Simple process 	<ul style="list-style-type: none"> × Sensitive to contamination △Removal of Zn/Al remaining as a solid solution
Reduction of silicon halides by alkali/alkaline earth metal	<ul style="list-style-type: none"> ◎High-speed reduction process ○Semi-continuous process ○Simple process 	<ul style="list-style-type: none"> × Difficult silicon/salt separation × Difficulty in removal of alkali/alkaline earth metal remaining as inter-metallic compounds △Sensitive to contaminations
Upgrading from metallurgical-grade Si	<ul style="list-style-type: none"> ◎Very high productivity ◎Simple process ○Semi-continuous process 	<ul style="list-style-type: none"> × Difficult to achieve high purity × Low yield

に、条件によっては粉末状 Si の製造が可能であるため、還元プロセスを連続法へと発展させることも原理的には可能である。

加えて、金属熱還元法を用いたプロセスは、現状では原料の供給面で大きなメリットがある。金属熱還元法の主たる原料となる SiCl_4 は、Siemens 法の副生成物として安価で大量に生産される。半導体向けの用途には超高純度の Si が必要であるため、今後も Siemens 法あるいは類似の手法が利用されると予想される。そのため、Siemens 法（あるいはその類似法）の副産物である SiCl_4 を、金属級 Si の塩化により生成させる SiCl_4 と併用して、金属熱還元法の原料の一部として利用することができる。

金属熱還元法においても、高純度 Si を大量生産する場合には、Si の純度管理が最も重要な要件の 1 つとなり、ハロゲン化シリコンの原料だけでなく、還元剤も同等の高純度レベルのものが要求される。高純度の還元剤を確実に、しかも

長期的に安定供給するためには、チタン製錬における Kroll 法⁴³⁾と同様に、還元工程で発生する副生成物の塩を電気分解して循環利用するクローズドサイクルを構築することが好ましい。ケイ化物を生成しない還元剤である Zn と Al を比べた場合、気相で供給を行うことができる Zn の方が一見有利である。しかし、一例として以下に示すように、供給法や反応様式を工夫すれば Al を還元剤として用いる場合でも効率的な高純度 Si 製造が構築可能であると考えられる。

最近では、蒸気圧が高いアルミニウムの低級塩化物の還元力を利用して、 SiCl_4 を還元することで連続的に高純度 Si を製造する手法も検討されている^{44,45)}。この手法は、Fig. 9 に示す Si-Cl 系と Al-Cl 系の平衡ガス分圧の温度変化と、Fig. 10 に示す 1300 K における等温化学ポテンシャル図からわかるように、反応系内に金属 Al が共存する Al-Si-Cl 系では Al のサブハライド (AlCl_x , $x < 3$) のガスが生成し、これが SiCl_4 を還元して Si が生成することを利用している。

Fig. 9 Equilibrium vapor pressure of (a) Si chlorides and (b) Al chlorides^{4,45)}. The vapor pressure is calculated under the condition that the gases equilibrate with metallic Si or Al and the total pressure of the system is 10^5 Pa.

Fig. 10 Chemical potential diagram for the (a) Si-Cl system and (b) Al-Cl system at 1300 K⁴⁾.

上式の $\text{SiCl}_4(\text{g})$ の還元反応では、還元剤の Al サブハライドはガスで用いられ、反応に関与する物質は、生成する固体の Si 以外は全て気相となる。主な反応が気相反応であるため、副生成物および過剰の還元剤から生成した Si を分離回収するのが容易で、かつ不純物の混入を防ぐことができ、原理的には高純度の Si が得られるという利点がある。さらに、反応系内に Al を共存させる場合には、Al サブハライドの生成反応と SiCl_4 の還元反応を含めた総括反応が金属熱還元反応となる。このため、気相を介した連続的な金属熱還元反応が利用でき、生産性が高いというメリットもある。

本論ではほとんど紹介できなかったが、金属級 Si (2N 純度) から不純物を直接除去して精製し、太陽電池級の純度の Si を製造する手法は、現時点の技術では収率が低く、結果的にコストが高くなるという欠点がある。しかし、金属級 Si を冶金学的手法を用いて直接高純度化する方法は、桁違いに大きな生産性を有するプロセスとして発展する可能性も有している。今後の技術革新により、スラグメタル法や偏析・酸溶解法、一方向凝固法などの冶金学的手法をベースとした効率的な Si 精製法が開発されれば、他の太陽電池級 Si 製造法を圧倒して工業的な量産法に置き換わる可能性がある。

前報³⁾ならびに本稿で紹介した、いずれの高純度 Si の製

造プロセスも、今後の技術開発動向次第で太陽電池用 Si の供給を行うことのできるポテンシャルを秘めている。現時点ではどのプロセスが次世代の太陽電池用 Si の製造プロセスとして発展するかはわからず、これらのプロセス開発の動向から目を離すことはできない。

6. 総 括

太陽電池用 Si の原料の製造法として、現行の Siemens 法に代わる、生産性の高い太陽電池級 Si の新製錬プロセスの開発が現在幅広く行われている。プロセス原理上、金属熱還元を用いた太陽電池級 Si の製造法は、高純度の Si を製造することが可能である。さらに、反応装置一基あたりの生産性も Siemens 法ベースのプロセスと比較して桁違いに増大することが可能であり、次世代の太陽電池級 Si 製造プロセスとして発展しうる可能性を有している。

太陽電池製造の先進国である日本が、近年に停滞している理由は、原料となる太陽電池級 Si を需要の急増に応じて適確に確保できなかったことが一因である。エネルギー環境分野で重要な役割を担う太陽電池分野において、世界の主導権を今後も日本が握るためには、次世代の太陽電池級 Si 製造法を独自に開発して、高純度 Si を低いコストで製造し、世界に供給する必要があると考えられる。

本稿を纏めるにあたり、東京大学生産技術研究所森田一樹教授、ならびに、住友化学株式会社三枝邦夫博士の各氏に貴重な助言や情報をいただいた。記して謝意を表す。

文 献

- H. Schweickert, K. Reuschel and H. Gutsche: U.S. Patent 3,011,877(1961).
- H. Gutsche: U.S. Patent 3,042,494(1962).
- K. Yasuda, K. Morita and T. H. Okabe: J. MMIJ, accepted, (2009).
- I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995).
- D. W. Lyon, C. M. Olson and E. D. Lewis: J. Electrochem. Soc. **96**(1949) 359-363.
- L. Bertrand: U.S. Patent 3,012,862(1961).
- K. H. Butler and C. Marcus: U. S. Patent 2,773,745(1956).
- C. M. Olson: U. S. Patent 2,804,377 and 2,805,133(1957).
- E. R. Johnson and J. A. Amick: J. Appl. Phys. **25**(1954) 1204-1205.
- T. Ishino and A. Matsumoto: Kogyo Kagaku Zasshi **68**(1965) 265-268.
- J. M. Blocher Jr., M. F. Browning and D. A. Seifert: DOE/JPL Report 954339-81/21(1981).
- D. A. Seifert and M. F. Browning: AIChE Symposium Series **78**(1982) 104-115.
- Y. Natsume, K. Kaneko and T. Ogasawara: Japanese Patent, Toku Kai H11-92130(1999).
- T. Shimamune and I. Yoshikawa: Japanese Patent, Toku Kai H15-342016(2003).
- E. Robert and T. Zijlema: PCT International Patent WO2006/100114(2006).
- S. Honda, M. Yasueda, S. Hayashida and M. Yamaguchi: Japanese Patent, Toku Kai H19-145663(2007).
- S. Sakaguchi: PCT International Patent WO2007/119605(2007).
- V. M. Weaver: U.S. Patent 1,238,604(1917).
- S. Yoshizawa, T. Hatano and S. Sakaguchi: Kogyo Kagaku Zasshi **64**(1961) 1347-1350.
- J. C. Terry, A. Lippman, R. F. Sebenik and H. G. Harris: Canadian Patent 1,003,223(1977).
- P. Woditsch, M. Abels and B. Brazel: U.S. Patent 4,525,334(1985).
- K. Saegusa and T. Yamabayashi: PCT International Patent WO2007/001093(2007).
- T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak, eds.: *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition*, (ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1990).
- Nihon Keizai Shimbun, Article on May 28, 2008.
- T. Yoshikawa and K. Morita: Sci. Technol. Adv. Mater. **4**(2003) 531-537.
- K. Morita and T. Yoshikawa: Mater. Japan **46**(2007) 133-136.
- K. Morita, T. H. Okabe and M. Maeda: J. JFS **80**(2008) 375-379.
- J. R. Davis Jr., A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCormick and H.C. Mollenkopf: IEEE Trans. Electron Devices **ED-27**(1980) 677-687.
- N. Yuge, M. Abe, K. Hanazawa, H. Baba, N. Nakamura, Y. Kato, Y. Sakaguchi, S. Hiwasa and F. Aratani: Prog. Photovolt. Res. Appl. **9**(2001) 203-209.
- N. Yuge, K. Hanazawa, S. Hiwasa and Y. Kato: J. Japan Inst. Metals **67**(2003) 575-582.
- A. C. Vournasos: Z. Anorg. Chem. **81**(1913) 364-368.
- R. S. Aries: U.S. Patent 3,041,145(1962).
- B. Kamenar and D. Grdenic: Z. Anorg Allg. Chem. **321**(1963) 113-119.
- M. G. Fey, F. J. Harvey and J. McDonald: U.S. Patent 4,102,765(1978).
- R. A. Frosch and A. R. Keeton: U.S. Patent 4,169,129(1979).
- R. A. Frosch, C. B. Wolf and T. N. Meyer: U.S. Patent 4,188,368(1980).
- J. Eringer: U.S. Patent 2,172,969(1939).
- A. Sanjurjo, L. Nanis, K. Sancier, R. Bartlett and V. Kapur: J. Electrochem. Soc. **128**(1981) 179-184.
- A. Sanjurjo: PCT International Patent WO1983/002443(1983).
- F. A. Schmidt, D. Rehbein and P. Chiotti: U.S. Patent 4,446,120(1984).
- N. Auner: PCT International Patent WO2003/059814(2003).
- T. Watanabe, eds., *Encyclopedia of the Elements*, (Asakura Publications, Tokyo, 2007).
- W. J. Kroll: Trans. Am. Electrochem. Soc. **78**(1940) 35-47.
- T. H. Okabe and K. Saegusa: Japanese Patent, Toku Kai H21-091228(2009).
- K. Yasuda, K. Saegusa and T. H. Okabe: Mater. Trans. **50**(2009) 2873-2878.