沃 度 法 に よ る 純 Si の 製 造*

金子 秀 夫** 本 間 基 文**

Hideo Kaneko and Motobumi Homma: Preparation of Pure Silicon by Iodide Process. The purpose of the present research is to find the applicability of the iodide process to prepare high purity silicon. Experiments were made mainly for purification of silicon tetraiodide and on its thermal decomposition. Metallic silicon powder (25~80 mesh) was made to react with iodine at 750~850°C to produce silicon tetraiodide. As a method to purify silicon tetraiodide, experiments were carried out by recrystallization and zone melting, thus leading to the determination of conditions for obtaining high-purity silicon tetraiodide. For thermal decomposition, comparison was made between vacuum suction and argon flow methods and the superiority of the former was recognized. The characteristic of one of the silicon single crystals obtained was as follows: seed end 110-200-262-120 Ω -cm (n-type) spout end.

(Received December 12, 1961)

I. 緒 言

高純度 Si の工業的製造方法としては、 SiCl_4 の Zn⁽¹⁾ および H_2 還元法⁽²⁾⁽¹²⁾、 SiH_4 の熱分解法⁽³⁾⁽⁴⁾ならびに SiHCl_3 の H_2 還元法および熱分解法⁽⁵⁾などが用いられておるが、沃度法の利用⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾は実験段階の域を脱しておらない。しかしながらいずれの方法を採用しても得られる Si

の純度は、原料として用いられる Si 化合物の履歴に左右される。したがって不純物は原料として用いられる Si 化合物の段階で完全に除去されなければならない。 SiI_4 は室温で固体 (融点 122°, 沸点 290°) のため不純物の除去に再結晶精製法、帯融精製法を容易に適用できるのが特長で、また還元剤を用いることなしに熱分解も行ないうるわけである。かかる特長を有しながらわが国ではまだ沃度法による純 Si の製造について十分な研究が行なわれていない。よって著者はこのための総合的な基礎資料を得る目的で SiI_4 の製造、精製および熱分解について研究を行なつた。結果的には 200 Ω -cm 程度のものが得られたが、さらに高純度のものの製造の研究ならびにライフタイムその他の物理的性質に関する研究は後報にゆずり、本論文では主として反応条件の観点より追求した結果を報告する。

II. SiI_4 の 製 造

SiI_4 は現在のところ工業的副産物として得られず、また一般に市販されておらない。したがって本研究を進めるためにまず SiI_4 の製造から着手した。

1. 実験装置および方法

Photo.1 に著者らの設計による縦型反応炉を示す。市販の粗金属 Si を 25~80 メッシュに碎き SiI_4 生成炉に充填す

** 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tôhoku University, Sendai)

* 1959 年 11 月本会大阪大会 および 1960 年 11 月本会札幌大会に発表。

- (1) D. Lyou: J. Electrochem. Soc., **96** (1946), 359.
- (2) H. Thenerer: Bell Lab. Record., **33** (1955), 327.
- (3) J. Wilson: Research, London, **10** (1957), 166.
- (4) A. Finholt: J. Am. Chem. Soc., **69** (1947), 2692.
- (5) W. Bieberschick: FIAT Final Report., **789** (1956).
- (6) F. B. Litton and H. C. Andersen: J. Electrochem. Soc., **101** (1954), 289.
- (7) B. Rubin, G. H. Moates and J. R. Weiner: J. Electrochem. Soc., **104** (1957), 657.
- (8) G. Szekely: J. Electrochem. Soc., **104** (1957), 663.
- (9) H. Schäfer u. B. Morcher: Z. für anorg. u. allgem. Chemie., **290** (1957), 279.
- (10) L. V. McCarty: J. Electrochem. Soc., **106** (1959), 1036.
- (11) 金子, 増本: 本誌, **23** (1959), 26.
- (12) 佐藤, 金子, 根来: 本誌, **24** (1960), 9.

る。アルゴンガスを用いて加熱炉で気化した沃素を生成炉中に搬送し 750~850°C で反応させる。この際生成した

Photo.1 Apparatus for iodide production.
A: iodine vaporization furnace
B: iodination furnace
C: iodide reservoir

SiI_4 は赤黄色をおび Si 含有量は 5.0% (理論量 5.24%), 生成速度は約 1 kg/hr であった。

III. SiI_4 の精製

SiI_4 の精製には再結晶 および 帯融精製の 2 行程を行な

Table 1 Spectroscopic analysis of zone refined silicon tetraiodide.

Impurity	SiI_4 recrystallized	3 zone passes			5 zone passes			7 ozne passes		
		Top	Middle	End	Top	Middle	End	Top	Middle	End
Cu	++	-	-	++++	-	-	++++	-	-	++++
Fe	++	+	++	++	-	+	++	-	+	++
Mg	++	-	+	++	-	-	++++	-	-	++++
Mn	+	-	+	++	-	-	++	-	-	++

Zone rate: 7.2 cm/hr. Zone length: 20 mm. Sample: 7 mm × 150 mm.

Table 2 Spectroscopic analysis of zone refined silicon tetraiodide.

Impurity elements	SiI_4 as recrystallized	Zone rate 7.2 cm/hr			Zone rate 13.5 cm/hr			Zone rate 24.0 cm/hr		
		Top	Niddle	End	Top	Middle	End	Top	Middle	End
Cu	++	-	-	++++	-	++		-	++	
Fe	++	+	++	++	+	++		+	++	
Mg	++	-	-	++	-	++		+	++	
Mn	+	-	-	++	-	++		-	++	

Zone pass: 3 times. Zone length: 20 mm. Sample: 7 mmφ × 150 mm.

い、不純物の挙動を分光分析により検討した。

1. 再結晶精製

(1) 実験方法

前述の製造装置で得た粗 SiI_4 (300g) を原料としてこれに精製 toluene (400 cc) を加え沸点近くまで加熱し溶解させる。しかるのち未溶解物を濾過し溶液は 0°C まで冷却して SiI_4 を晶出させる。結晶を溶解液から分離し、約 70°C で減圧乾燥する。結晶の一部は加水分解して珪酸にし分光分析の試料とした。

(2) 実験結果

この方法によつて得られた SiI_4 の分光分析の結果は Table 1 に示した通りで、不純物として Fe, Mn, Cu, Mg が検出されたが、原料 Si 中に含有する不純物は大半除去されることがわかる。この精製結果から再結晶精製は初期精製法として効果があるものと考えられる。なおこの際の SiI_4 回収率は約 80% である。

2. 帯融精製

(1) 実験装置および方法

McCarty⁽¹⁰⁾ は模型帯融装置を用いて精製を行なつておるが、この方法では SiI_4 より蒸気圧の高い PI_3 や BI_3 が精製の際に精製部へ飛散するのをまぬがれない。Bernard & Rubin⁽⁷⁾ らは zone を下方に移動させる縦型帯融装置を用いて精製を行なつておる。この方法は前者よりこれらの揮発性不純物の飛散は少なくないと思われる。著者らは zone を上方に移動させる縦型帯融装置を用いた。この方法は精製の際に zone と未精製部に生ずる空隙へ揮発性不純物を気化させて偏析効果を高め、かつこれらの不純物の飛散を防止することができる。再結晶した SiI_4 を試料とし硝子管 (内径 7 mm, 長さ 250 mm) に減圧封入し, zone は約 20mm に調節し一定速度で移動させる。精製後、先端、中間および末端部の SiI_4 を加水分解し珪酸にし分光分析の試料とする。

(2) 実験結果

Table 1 は zone の速度を変化させた場合で、Table 2

は精製回数を変えた場合である。これらの結果は再結晶で除去されなかつた不純物が帯融精製によつて除去されるこ

とを示しておる。またより効果的に帯融精製を行なうには分溜昇華法を併用し、あらかじめ不純物を減じて偏析効果を高める必要がある。

IV. SiI_4 の 熱 分 解

SiI_4 から Si を得るには H_2 還元法および熱分解法がある。前者によつて得られる Si の純度は SiI_4 と H_2 との両者の純度に左右され、また沃素の回収に難点がある。これらの理由から沃法による純 Si の製造には熱分解が適すると考えられる。熱分解法には密封方式⁽⁶⁾⁽¹¹⁾、減圧方式⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾およびアルゴン搬送方式⁽⁹⁾が考えられるが、本研究ではあらかじめ精製した SiI_4 を流動させる減圧方式とアルゴン搬送方式について実験を行ない両者を比較検討した。

1. 減 圧 方 式 に よ る SiI_4 の 熱 分 解

(1) 実験装置および方法

Fig.1 に著者らの試作した減圧方式による SiI_4 の熱分解装置を示す。まず気化室で加熱気化された SiI_4 は一定の高

Fig.1 Apparatus for decomposition of silicon tetraiodide.

温度に保持された分解室内の石英管に導かれ主として (1) の反応式により、この石英管 (内径 8 mm, 長さ 250 mm) の内壁⁽¹¹⁾ に Si を生成する。遊離した沃素と未反応の SiI_4 は系外

に排出され、流水および dry-ice と methyl-alcohol の混合寒剤で冷却した捕集器にて回収される。なお操作は約 10^{-3} mmHg のもとで行なわれる。減圧方式であると石英管の加熱温度は最高 1050°C に限定されるので分解温度としても 1050°C を採用した。しかるときには分解反応を左右する因子は SiI_4 の加熱温度のみとなる。

(2) 実験結果

Fig.2 は SiI_4 の加熱温度と Si 生成量および Si 収率の関係を示す。これから知られるごとく加熱温度の昇、すなわち SiI_4 分解室における SiI_4 の分圧の増加にともなつて Si 収率は減少し 142°C で零になる。これが SiI_4 の 1050°C に対する臨界分解圧である。Schäfer & Morcher⁽⁹⁾ らの計

算によると 1050°C の分解室に導入される SiI_4 の臨界分解圧は 5.1 mmHg である。そこで SiI_4 の蒸気圧と温度の関

Fig.2 Yield and rate of Si deposition.
(temp. of deposition: 1050°C)

係を求めこれより 1050°C の分解室内における SiI_4 分圧 (P_{SiI_4}) が 5.1 mmHg 以下になるような SiI_4 加熱温度を求める必要がある。H.C.Andersen & L.H.Beltz らによつて SiI_4 の蒸気圧と温度の関係 (2) 式のように公表されておる。この方式を用いて 1050°C

$$\log P_{\text{mm}} = 23.3809 - 3862.7/T - 4.9934 \log T^{(13)} \quad (2)$$

の分解室における SiI_4 の蒸気圧に換算した図を作ると Fig.3 のようになる。この図において $P_{\text{SiI}_4} < 5.1$ mmHg

Fig.3 Vapor pressure of SiI_4 .

を満足する SiI_4 の加熱温度は 103°C 以下となる。しかるに本実験においてはこれに相当する温度として、 142°C なる結果が得られておる。さらに実験操作として良好な温度は 110°C である。

2. アルゴン搬送方式による SiI_4 の熱分解

(1) 実験装置および方法

本装置は SiI_4 ガスをアルゴンガスによつて流動させるので、 SiI_4 気化室にアルゴンガス導入口を取りつけてある。そのほかの主要部は減圧方式と同一のものをを用いておる。この方式において分解反応を左右する因子は SiI_4 加熱温度、アルゴン流量および分解温度である。よつて実験としてはこれら 3 因子と Si 生成量および Si 収率との関係を検討した。

(13) H.C.Andersen and L.H.Beltz: J. Am. Chem. Soc., **75** (1953), 4828.

(2) 実験結果

Fig.4 は分解温度 1300°C, アルゴン流量 1750 cc/min な

Fig.4 Yield and rate of Si deposition.
(temp of Si deposition: 1300, argon flow rate: 1750cc/min)

る一定条件で SiI₄ 加熱温度を変化させた場合の Si 生成量および Si 収率を示す。これから知られるごとく Si 収率は減圧方式と同様に SiI₄ 加熱温度の上昇にともなつて減少する。この傾向はアルゴン搬送方式による Si 生成も SiI₄ 分圧に依存することを示してゐる。

Fig.5 は SiI₄ 加熱温度と分解温度を一定にし、アルゴン

Fig.5 Yield and rate of Si deposition
curve I II III
temp. of SiI₄ 150 160 170
temp. of Si deposition: 1300°C.

流量を変化させた場合の Si 生成量および Si 収率を示す。この図から知られる通り Si 収率はアルゴン流量を増すにしたがつて増加するが 1000 cc/min 以上ではかえつて減少する。これはアルゴン流量 1000 cc/min 以下では SiI₄ 分圧が増し、それ以上では反応時間が短縮するからである。

Fig.6 は SiI₄ 加熱温度 150°C, アルゴン流量 1000cc/min にし反応させた場合の Si 生成量および Si 収率におよぼす分解温度の影響を示す。これから知られる通り Si 収率は分解温度の上昇にともなつて急激に増加してゐる。

3. 減圧方式とアルゴン搬送方式の比較

以上の実験結果にもとづいて、両方式を比較検討する。両方式とも Si 収率は分解室での SiI₄ 分圧と反応時間に左右されるので分解室の大型化によつて収率を下げずに Si 生成量を増加することが可能である。また沃素の回収はいずれの場合も容易であり沃素をくりかえして用いることが

できる。これは両方式の工業化にとつて明るい見通しであるが、アルゴン搬送方式では大量のアルゴンが必要である

Fig.6 Yield and rate of Si deposition.
(temp. of SiI₄: 150°C, argon flow rate: 1000cc/min)

ことと生成 Si の純度が SiI₄ の純度のほかにアルゴンの純度にも左右される。一方減圧方式では石英管の加熱温度 (1050°C) が限定されるので、アルゴン方式に比して SiI₄ の臨界分解圧の増加は望めない。しかし分解室の大型化によつてこの欠点を補ふことができると考えられる。

以上のことから沃度法の工業化を考えた場合は減圧方式がアルゴン搬送方式よりすぐれておられると思われる。

V. 減圧方式による中間試験

以上の結果から沃度法の工業化に有利な減圧方式による熱分解法を採用し、Si 生成量の増大とともに精製 SiI₄ から得られる Si の純度について中間試験を試みた。

(1) 実験装置および方法

本装置の設計は Si 生成量 100 g および生成速度 2~3 g/hr (収率 60~70%) を目標とした。Photo.2 は本研究に用

Photo.2 Apparatus for decomposition of silicon tetraiodide.
A: vaporizer B: decomposer
C: condenser

いた熱分解装置である。SiI₄ の加熱室の内部で蒸発気化した SiI₄ は分解室内の透明石英管 (内径 2 cm, 長さ, 25 cm) 内に導かれ Si を生成する。

(2) 実験結果

分解温度 1050°C および SiI_4 加熱温度 110°C の分解条件で操作したとき Si 収率 70%, 生成速度 3 g/hr および生成量 80 g の結果を得た. **Photo.3** はこのとき石英管内壁に

Photo.3 Deposited silicon.

生成した Si の断面である. この写真から知られるごとく析出状態は SiCl_4 の水素還元⁽¹²⁾などに見られる樹状晶および球状晶でなく緻密である. これは引上げ法による単結晶製作に際し棚吊を防ぐための one-melt の必要がない. なお反応生成物の沃素および未反応の SiI_4 は捕集器にはほぼ 100% 回数されふたび SiI_4 の製造に用いることができる.

Table 3 は再結晶および昇華精製 SiI_4 から生成した Si を試料として引上げ法によつて得られた Si 単結晶の比抵抗である. これから知られるごとく生成 Si は太陽電池ならびに (整流器素子) に用いることが可能である. さらに

純度があがれば整流器素子にも使用できるものと思われる. なおより純度の高い Si を得るには各々の段階におい

Table 3 Electrical properties of Si crystals.

Sample No.	Notes on purification of SiI_4	Type	Resistivity ohm-cm
1	Recrystallized once from toluene	P	42-50-96-425
2	Recrystallized twice from toluene	N	110-200-262-120
3	Recrystallized once from toluene, and then sublimated	N	43-24-19-22

て詳細なる検討を要するが, 以上の結果からは沃度法の工業化は有望である.

VI. 総 括

- (1) SiI_4 は 1 kg/hr の生成速度で容易に製造できる.
- (2) SiI_4 の精製として再結晶と帯融精製の併用は精製効果に良い結果を与える.
- (3) SiI_4 から Si を得るには減圧方式による熱分解方法が良好で反応生成物沃素の回収はほぼ 100% でふたびこれを SiI_4 の製造に用いることができる.
- (4) 再結晶および昇華精製 SiI_4 から得られる Si は太陽電池および整流器素子に用いることができる.

終りに臨み, 本研究を行なうに当り御懇切な御指導を賜わつた佐藤知雄博士に感謝すると共に, 実験に協力された加藤忠臣工学士の労を多とする.