

# 高純度シリコンのマーケットとその製造技術

Production of High Purity Silicon and It's Market

前田 正史\*  
Masafumi MAEDA

## 1. 緒言：シリコンの世界

シリコンは、地殻の 27.7% を占め、46.6% の酸素に次ぎ、最もありふれた元素である。多くのシリコンは酸化物の形で存在し、その多くはシリケートとして存在する。ほとんど他の酸化物をふくまない酸化物のシリカは、珪石、珪砂等と呼ばれ古くから研磨材、耐火物、ガラス原料として、また単結晶は水晶発振子として使われてきたのはご存じのとおりである。もっとも、ほとんどの珪石は不純物が多く、高純度シリコンの原料にはならない。この酸化珪素を還元すると、いわゆる金属シリコンが得られる。用途としては、製鉄原料がもっとも多く（主に珪素鋼板用である）、アルミニウム合金製造用、ついでシリコーン樹脂の原料として消費されている。金属シリコンのうち高純度シリコンとしては、約 10% が消費された。少し古い統計であるが、1982 年度のシリコンの流れを表 1 に示す。金属シリコン生産については、1983 年の統計を使っている。不十分なデータであるが、およその

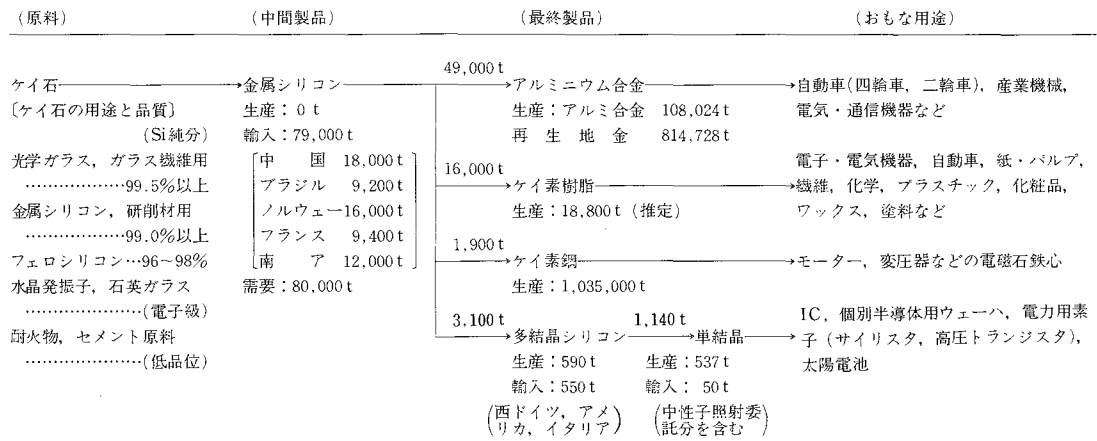
流れは理解できるであろう。

## 2. シリコンビジネス

半導体用シリコンの製造原料の金属シリコンは、全量輸入に頼っている。電子材料用シリコンについては、約 3100 トンの金属シリコンから 590 トンの多結晶シリコンを製造し、550 トンの輸入品とあわせて 1140 トンとし、単結晶を 537 トン生産していた（1984 年の実績によれば、多結晶シリコンの需要が 2200 トン、輸入が 1300 トン、国産が 900 トン、輸入比率 60% であった。2 年間で約 2 倍になっている）。輸入比率が高いのが特徴的である。半導体シリコンの製造は、本質的にエネルギー多消費型のプロセスであるので、今後一層の改良あるいは、新プロセスの開発を目指さないと、アルミニウムの例を待たずとも、諸外国のシェアが増える結果になるであろう。こういう観点から、いかにしたらシリコンビジネスで生き抜いていけるか、その可能性について少し考え

表 1 シリコンの用途と生産量 (1982, 1983)

シリコンの原料から製品までの流れ



\*東京大学生産技術研究所 第 4 部

Metal	Size (\$ Billion)
Iron and Steel	200
Gold	25
Aluminum	20
Copper	17
Lead	4
Nickel	4
Silver	4
Tin	4
Zinc	4
Uranium	2
Molybdenum	1.5
Platinum	1.2
Cobalt	1
Manganese	1
Titanium	1
Magnesium	0.7
Chromium	0.5
Tungsten	0.5
Columbium	0.3
Tantalum	0.3
Vanadium	0.2

図1 金属各種のマーケットサイズ (池島俊雄：本多記念賞招待講演概要，1986，本多記念会)

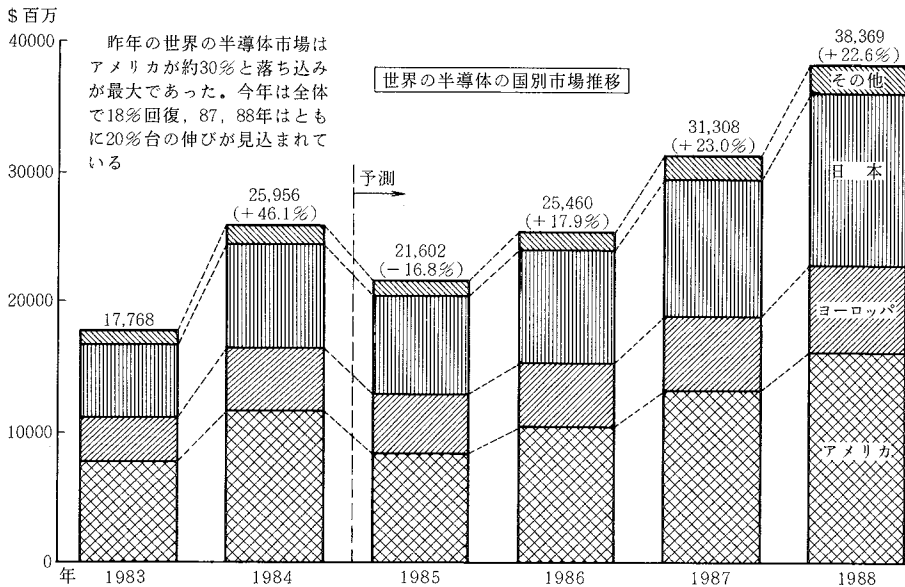


図2 世界の半導体の国別シェア

てみよう。

図1に、各種金属のマーケットサイズを示した。シリコンは載っていないが、高純度品は約\$2 BILLIONほどである。半導体のマーケットとしては、\$17 BILLIONである。ちなみに、新日鉄一社の総売上は、約\$20 BILLIONである。素材としてのシリコンは金額ベースでは、

鉛、ニッケル、銀の半分、ウランウムと同じ程度、チタンの2倍である。原料としては、決してシリコンのマーケットが大きくないことがわかるであろう。

世界の半導体の市場推移と今後の予測を図2に示した。わが国の半導体の市場占有率は約30%でアメリカとほぼ同じである。特徴は、1985年度の落ち込みは主に

ヨーロッパとアメリカで吸収されており、日本の生産額はさほど変化していない点である。これがいわゆる半導体貿易摩擦の原点である。今年度以降の予測は多分に希望的観測もあるであろうが、アメリカの伸びが最も大きくなっている。いずれにしても日米で世界の半導体市場の70%は握っていることになる。

さて、一体どんな企業が半導体を生産しているのだろうか。表2に1985年世界のトップ10を示した。半数が日本の企業である。生産額を見れば、不況にもかかわらず、日本企業の減少が、米企業のそれに比べて少ない。

デバイスそれ自身はここでは述べないことにして、その原料たる高純度シリコンについてこれから考えていく。半導体マーケットと単結晶シリコンの対前年伸び率を比較してみると良い相関がある。つまり半導体が売れば直ちに、単結晶シリコンも売れだす。すなわち半導体産業はほとんど単結晶シリコンの在庫を持っていないということになる。これは鉄鋼業のような資源輸入型の産業と大きく異なっている。

単結晶シリコンのソースとしてもっとも一般的な多結晶シリコンの需給を見てみよう。表3では推定となっている1986年度についての数値はすでに現時点で達成されている。半導体とは異なり西ドイツのワッカーがかなりのシェアを持っている。日本はやっと西ドイツ並になったばかりである。この2年間でおよそ生産設備が倍増されたことになる。

図4に多結晶シリコンと単結晶シリコンの生産量を示した。1985年度からやっと多結晶シリコンの自給が可能になっている。1985年度の多結晶シリコンの生産量を他の金属資源と比較してみると表4のようになる。生産量としては銀と同じ程度である。在庫が増加していることがわかる。

さて、シリコンはいくらぐらいするものなのであろうか。電気炉で生産される金属シリコンは、約0.2円/グラムである。それが多結晶になると、10円/グラムほどである。さらに鏡面ウェーハになると480円/グラムである(表5)。さらに256KBITのメモリーICになるとグラムあたり約2万円になる。金の約10倍である。シリコンは輸入品が多いのも特徴であるが、1986年4月からウェーハについては関税が無くなり、円高もあって国内メーカーは苦しい戦いを強いられている(表6)。今後のシリコンマーケットの予測はなかなか困難である。

図5に電子工業の生産予測と生産実績の伸び率を示すが、このように予測は当たらない。しかしあえて予測を行ったものが表7である。これは単純に年間伸び率を18%一定としたものである。

### 3. 多結晶シリコン生産の現状

表3に示したように、多結晶シリコンでは西ドイツの

表2 世界の半導体メーカー

半導体メーカーの1985年世界トップ10(単位100万ドル)

	1985 ランク	1984 ランク	1985 出荷額	1984 出荷額	85/84 (%)
日 本 電 気	1	3	1,984	2,251	-12
モ ト ロ ー ラ	2	2	1,850	2,320	-20
T I	3	1	1,766	2,480	-29
日 立 製 作 所	4	4	1,671	2,052	-19
東 芝	5	5	1,459	1,561	-7
シグネティックス	6	6	1,066	1,325	-20
富 士 通	7	9	1,020	1,190	-14
イ ン テ ル	8	8	1,020	1,201	-15
ナショナル・セミコン	9	7	940	1,263	-25
松下電器/電子	10	12	906	928	-2
合 計			13,682	16,569	-17

表3 高純度多結晶シリコンの需給状況と今後の予測

#### 世界のシリコン多結晶需給 (t)

	1985年	1986年(推定)
多結晶供給能力	8,010	12,000
多結晶需要量	5,000	6,000
(日本の生産)	(1,673)	( 1,700)
(日本の輸入)	(1,300)	( 1,200)
○日本		
高純度シリコン	800	1,100 (85.10増設)
信越半導体	150	200
大阪チタニウム製造	400	600
小松電子金属	60	150 (86.6増設完予定)
徳山曹達	200	1,200 (85.10増設)
日本小計	1,610	3,250
○アメリカ		
Hemlock Semiconductor (ダウ・コーニング・インター ナショナル)	1,000	2,000 (86.6増設予定)
Union Carbide (小松電子金属)	1,200	2,200 (86年内に増設)
Great Western Silicon (日本鋼管)	200	200
Monsanto Electronic Materials (日本モンサント)	250	250
Motorola Inc. (モトローラ・セミコンダク ターズ・ジャパン)	100	100
Texas Instruments	250	250
○西ドイツ		
Wacker Cemitronnic (ワッカーケミカルズ・イー ストアジア)	3,000	3,000 (1988年までに 2,000t増設)
○イタリア		
Dynamit Novel (エム・セテック)	400	750 (86年内に増設)
海外小計 (カッコ内は 輸入扱い業者)	6,400	8,750

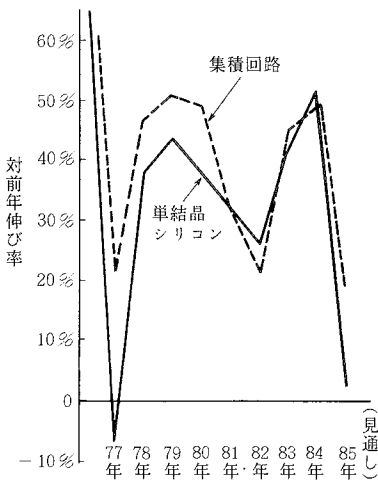


図3 集積回路と単結晶シリコンの生産の伸び率推移

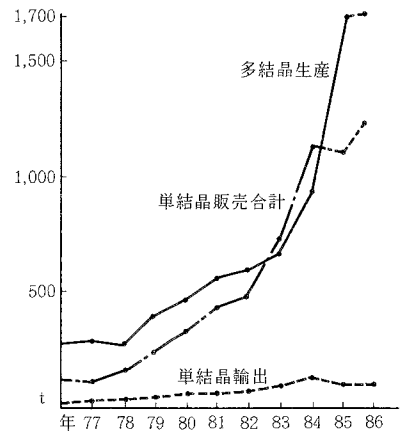


図4 高純度シリコンの需給推移

表4 非鉄金属と高純度シリコンの生産量と在庫

1985年の非鉄金属の月別生産推移(通産省資源統計)

	合計	前年比 (%)	年末在庫	前年比 (%)
電気金kg	43,029,731	(103)	2,893,324	(132)
電気銀kg	1,642,777	(112)	100,550	(103)
電気銅t	935,677	(100)	36,370	(113)
鉛計"	285,372	(102)	8,443	(89)
電気鉛"	243,565	(103)	7,777	(91)
乾式鉛"	41,807	(102)	666	(69)
二酸化マンガンkg	49,081,001	(103)	7,649,357	(85)
高純度シリコン"	1,471,117	(162)	356,042	(358)
ゲルマニウム"	10,277	(125)	2,420	(187)

表5 高純度シリコンの相場

シリコン高純度品

多結晶(CZ用)g	10.5~13円
鏡面ウェーハ1枚	
(CZφ75mm)	1,600~1,800円
(CZφ100mm)64K	2,500~2,800円
(CZφ125mm)256K	4,500~4,800円
(CZφ150mm)P型	9,500~10,000円
(一般にエピウェーハは鏡面の2倍, 拡散はφ100mmで1,000円アップ, FZはCZの5~10%アップが普通)	
(MCZはFZとCZの中間値)	

表6 半導体シリコンの関税率: 86年4月からウェーハについては無税になった

半導体用シリコンの税率

(税番)	現行	1985年1月1日より	4月1日より
Siウェーハ(38.19.990)	4.8%	3.8%	0
Si単結晶(28.04.210)	7.2%	5.8%	5.8%
Si多結晶(28.04.220)	4.9%	3.9%	3.9%

表7 多結晶および単結晶シリコンの需要予測と生産予測

	多結晶シリコンの需要量予測(t)			単結晶シリコン生産予測	
	国内生産	輸入	供給	生産量(t)	生産額(億円)
1985	1,500	1,500	3,000	1985 1,200	1,250
1986	1,700	800	2,500	1987 1,730	1,650
1988	2,500	1,000	3,600	1990 2,900	2,500
1990	4,500	1,500	6,000	(1990年までの年間伸び率を18%と推定)	

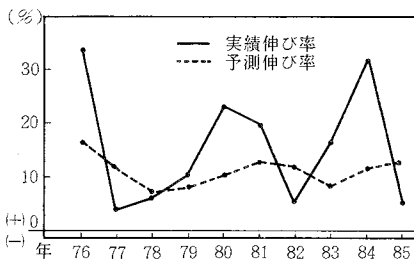


図5 電子工業の生産予測と生産実績の伸び率比較

ワッカーケミトロニクが最大で、生産3000トン、次いで日本の徳山ソーダ1200トン、高純度シリコン(三菱金属系)1100トン、伊D.ノーベル、米ヘムロック(ダウコーニング)、モンサント、信越半導体、ユニオンカーバイド、小松電子金属、テキサスインスツルメント、モトローラ、小松電子金属、大阪チタニウムなどが続いている。しかし、この2年間で、この順位、生産量は大きく変化した。現在の日本の高純度シリコン業界は、まさに戦国時代である。これまで、電子機器業界の好調に、支えられてきたのであるが、昨年来の半導体不況に加え、新

表8 日本における高純度シリコンの生産状況と新規参入企業の計画

## 日本の高純度シリコンメーカー

## (1) 既存メーカー

信越半導体	多結晶, CZ, FZ, 拡散 国内 推定 280万枚 海外 USA, マレーシア, イギリス 推定 160万枚
大阪チタニウム	多結晶(600トン), FZ, CZ, MCZ, エビ 推定 180万枚
小松電子金属	多結晶, FZ, CZ, MCZ, エビ 推定 160万枚
日本シリコン	FZ, CZ, MCZ 推定 100万枚
東芝セラミックス	CZ, 推定 90万枚
徳山セラミックス	エビ 推定 15万枚
徳山曹達	多結晶 1200トン

## (2) 新規参入組

川崎製鉄	米NBK(4-5インチウェーハ100万枚)を85年8月買収, 600ドル投資して, 6インチ用工場を建設予定 今後NBKの単結晶を日本で加工し, 日本セミコンダクタ(米LSIとの合弁会社)に納品
昭和電工	秩父工場に新規設備 単結晶, CZ, MCZ, エビ 300万枚, 86年7月完成 9月サンプル
ニッテツ電子	86年6月 光工場完成 CZ, 200万枚
日本モンサント	100万枚 設備完工 500万枚まで増強 予定, 米モンサントから輸入も増加?
日立東京エレクトロニクス	CZ単結晶設備が完成 スライスからは日立本社が担当
日本鋼管	米GE 子会社GWSを86年12月に買収, 多結晶100トン, 国内生産は, 円高のため断念

規参入組が増えて, 競争は激化している。日本鋼管は, 米GEからシーメンスC法の導入を決め(1984年10月), 多結晶シリコン分野に進出する予定であったが, 最近の円高により国内生産を諦め, アメリカ西海岸で現地生産することになった。富士製造所にサービスセンターを設置し, ICデザインにも進出する考えもあると, 聞いている。

川崎製鉄は, 1985年6月, 単結晶シリコン引き上げメーカーの米NBK社を買収した。NBKは6インチウェーハの製造能力がある。アメリカにおけるシェア5%を目標にしている。さらにLSIロジック社と提携し, 日本セミコンダクターを設立し, 主に, カスタムゲートアレイの生産を, 1987年始めから行う計画である。

新日鉄の子会社であるニッテツ電子は, 1985年6月設立され, 同年9月から光製鉄所内に工場を建設開始した。計画によれば, シリコン単結晶引き上げから, 鏡面仕上げ, エピタキシャルウェーハ加工まで行うとされている。多結晶シリコンは製造しない。目標は, 5~6インチのウェーハ200万枚を1986年6月までに完成させる予定であるが, すでに, 引き上げを開始している。1987年4月からの営業, 本格出荷を目指している。主な出荷先は, 日立製作所とされている。日立は, 工場建設から技術指導までニッテツ電子と深くかかわってきたとみられる。日立はこれまで系列のシリコンメーカーを持たず, 主に信越半導体を供給元としてきた。一部, 内製していたものを, ニッテツ電子に発注するものと考えられる。

東洋曹達工業は, 引き上げメーカー米SILTEC社と合弁会社を設立, 単結晶シリコンに進出する予定であったが, やはり円高の影響で, 断念した。化学メーカーではほかに, 徳山曹達が, これまでの多結晶シリコン生産能力250万トンを1200万トンに引き上げた。これらの計画および実績を表8に示した。

## 4. シリコン製造技術の実際

## 4.1 現行の高純度シリコンの製造プロセス

多結晶シリコンの製造法としては, 大きく分けて塩化法(モノシラン系, クロルシラン系, 四塩化硅素系), テルミット法, 金属シリコンの精製などの方法がある。

ほとんどの高純度シリコンは, 塩化法で純化, 生産されている。電気炉で硅石を炭素還元し, 冶金級金属シリコン(MG-Si)を得る。次に, 塩化水素処理を行い, トリクロルシラン, ジクロルシランモノシラン等に酸化し, 低沸点液体化する。現在, 最も標準的な方法とされる, シーメンスC法によれば, トリクロルシラン(TCS)を主原料とし, その蒸留精製を行う。次にTCSを水素還元し, ベルジャー内で通電加熱したシリコン細線上に凝縮成長させる。不純物の除去は, TCSの蒸留に頼っている。相当のエネルギー消費が蒸留と還元の際に見られる。図6に, マクロ的な生産のフロー, エネルギー原単位を示す。シリコンウェーハの製造プロセスで, 金属シリコンから多結晶シリコンまでの工程が, 最もエネルギー効率, 歩留まりが悪い。半導体では使用される単結晶シリコンの量は少なく, 他の加工費と較べて, シリコンがコストに占める比率は比較的低いため, 現状では大きい問題はないとされている。最近操業を開始した, 多結晶シリコン工場も従来の一般的な, ガス-水素還元法を採用している。しかし, 将来の最も大きい市場である太陽電池の場合は, シリコン使用量が多く, コストの問題が重要である。

太陽電池級のシリコンに要求される不純物レベルは, 半導体級に比べてかなり甘い(図8)ので, 十分他の方法で製造しうるのではないかと考えられる。最近の新しいプロセスはほとんど太陽電池級のシリコンを製造するための物である。

さて, そもそもの原料である金属シリコンはどのよう

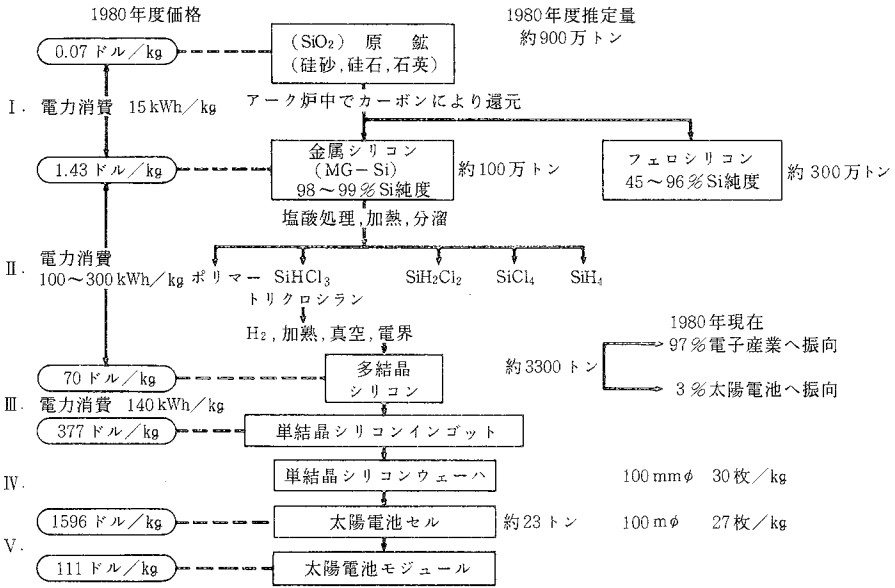


図 6 高純度シリコンの製造時の物質収支とエネルギー収支

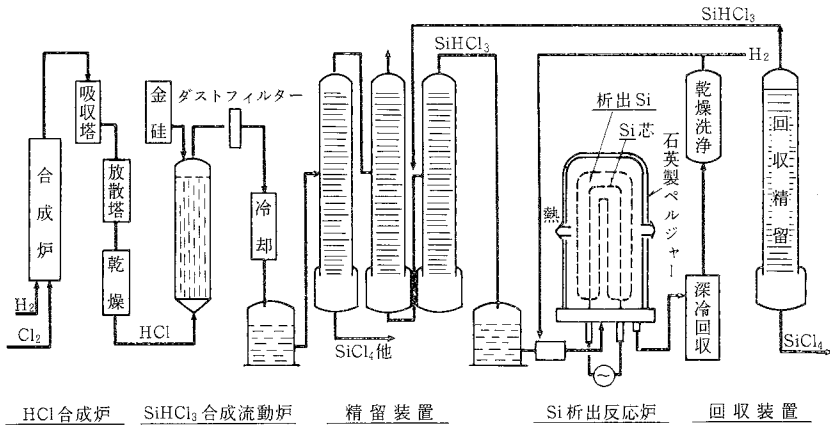


図 7 シーメンス C 法による多結晶シリコンの製造法

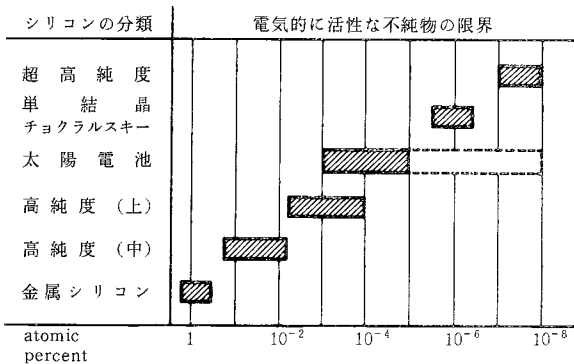


図 8 各種シリコンの許容純度範囲

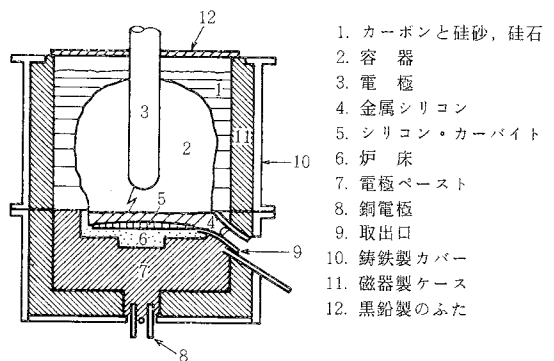


図 9 最近の“高純度”冶金級シリコン製造用電気炉

に作られるのであろうか。

#### 4.2 金属シリコン (98.5%~) の製造

金属シリコンは、高品質の塊状硅石、ウッドチップ、木炭、そしてコークスを電気炉に装入して、黒鉛電極からアークを飛ばし加熱し、熔融金属シリコンを系外に排出して、生産する。エネルギー源としては、電力だけである。日本で手に入るものは、余り程度よくない硅石ぐらいで、電力は一般事業用で 15~16 円/kWh と、もとより非常に高価である。参考に炉の概要を図 9 に、製品の不純物レベルを表 9 に示した。

日本における採算点はトンあたり約 38 万円といわれており、今年の輸入品の価格が、最近の円高を考慮すれば、23 万円程度であることを考えれば、競争力はおのずと理解されよう。1978 年に日本重化と信越化学が、生産を取り止め、唯一の生き残り、日本硅素(日本電工とチッソの合弁会社)も 1983 年 1 月、操業を停止した。日本硅素はチッソの持つ水力発電(おそらく一般の半額)を武器に、安値の輸入品に対抗してきたが、南アの金属シリコンメーカー、Silicon Smelters 社に委託生産することになった。

最近の輸入統計を表 2 に示す。中国からの輸入品が多くなっているのが注目される。また 1984 年 4 月から関税が撤廃されて、これまで高関税を掛けられていた南アが有利になった。

今後も、普通の冶金級金属シリコンを、日本で製造することは、まず採算に合わないだろう。これからのプロセスはせめて太陽電池級のシリコンを 1 段で製造することが、可能でなければならない。

#### 5. 新しいプロセスによる高純度シリコン原料の製造

半導体シリコンについては、ほぼシーメンス C 法(トリクロルシラン法)、UCC 法(モノシラン法)、および、それらの類似法が定着しているようであるので、ここで

表 9 冶金級シリコンの不純物レベル: B と P は凝固過程では取れないので問題になる

不 純 物	不純物濃度 ppm atomic
Al	1,500 — 4,000
B	40 — 80
Cr	50 — 200
Fe	2,000 — 3,000
Mn	70 — 100
Ni	30 — 90
P	20 — 50
Ti	160 — 250
V	80 — 200

は、主に、将来最も大きい需要を見込める太陽電池級シリコンの製造法研究について、次に見てみよう。

太陽電池級のシリコン(SOG-Si)の製造には、半導体用ほどの、純度は必ずしも必要ないのであるが、現状では SOG シリコン専用の実用製造プロセスはない。ガス精製工程と、水素還元工程を省略した低コスト生産法ができれば、コスト的には十分、目標を達成できる。この点の改良がコストダウンに最も寄与するため、いろいろなプロセスが研究提案され、主に各国の政府関係機関が中心になり、新プロセスの開発を、試みている。

日本では、新エネルギー総合開発機構、アメリカでは、Dept. of Energy、西ドイツでも政府援助が投入されている。ソーラービジネスは、発展途上国の援助など、用途から研究開発まで、これまでのところ、各国の政府主導型で行われている。

新プロセスとしては、トリクロルシランを始めとする揮発性塩化シリコン化合物を原料とする在来法の改良、モノシランの安価な製法の開発、炭素による還元と凝固による精製、その他がある。図 10 に要約されているが、以下、個別に紹介していく。

##### 5.1 モノシランの新しい製造法

モノシラン(SiH<sub>4</sub>)は、アモルファス、多結晶金属シリコン原料になる。マグネシウムとシリコンを水素雰囲気中で反応させ、Mg<sub>2</sub>Siをつくり、さらにこれに塩化アンモニウムとアンモニアを接触し 11 N のモノシランを作る方法がユニオンカーバイドにより開発された。小松電子金属が技術導入し、年産 150 トンの生産能力を持つ。数%をガスとして外販しているほかは、多結晶シリコンの原料としている。また、三井東圧と本荘ケミカルが生産計画を発表している。

最近、新エネルギー総合開発機構が小松電子金属に研究委託した方法は、塩化リチウム-塩化カリウム溶融塩の電解により、リチウムと塩素を発生し、リチウムを水素化した後、水素化リチウムと四塩化硅素を KCl-LiCl 溶融塩中で反応させる方法である。これに電解生成した塩素と金属シリコンとの反応により、四塩化硅素を発生させるプロセスを付加し、クローズドリサイクルシステムを作っている。

##### 5.2 塩化法による高純度シリコンの製造

新エネルギー開発総合機構では、NEDO 法を信越化学、大阪チタニウムに委託研究を行った。信越化学では、流動相によるトリクロルシランの水素還元と、副生する四塩化硅素を水素還元してトリクロルシランを製造するプロセスを組み合わせ、ペレット状の高純度シリコンを得ている。大阪チタニウムは、これを再溶解後、一方凝固して、ウェーハ化するプロセスを担当している。NEDO 法のフローを図 4 に示す。特徴は、多結晶シリコン 1 kg あたりの電力使用量は 61 kWh といわれるシー

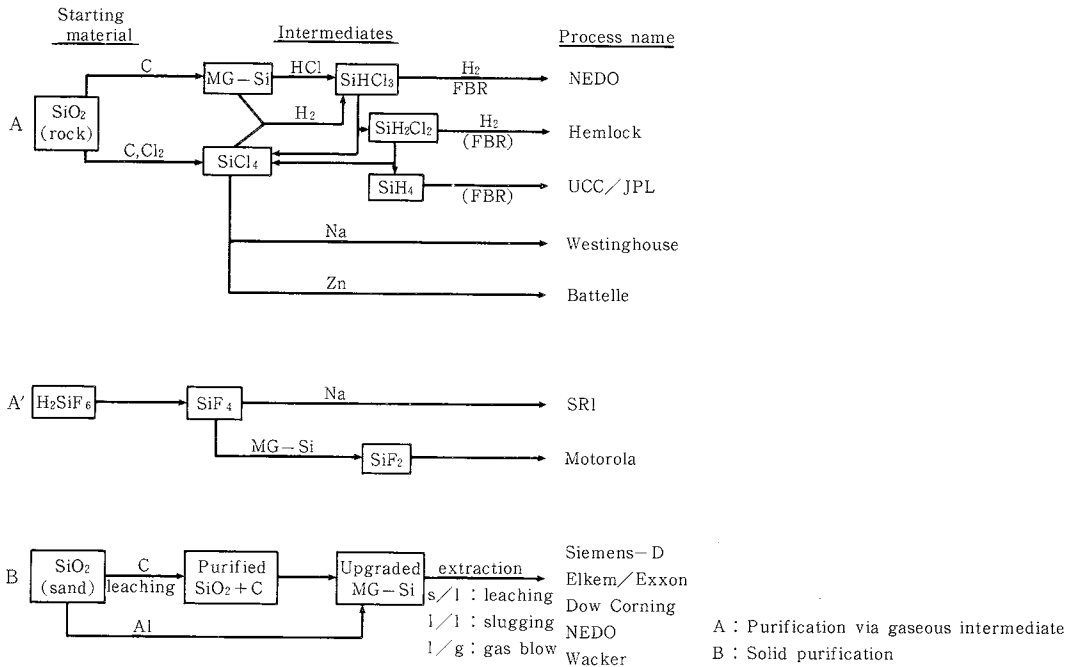


図 10 太陽電池級シリコンのさまざまな新しい製造法 (鯉沼秀臣：鉄と鋼, Vol.71, 1985, pp 167~174)

メンス法における、ベルジャー内の水素還元プロセスを、流動相で行うことで、省エネルギー化を行っていることである。

米ダウ・コーニング社の子会社であるヘムロック社では、シーメンス法における、水素還元工程の高効率化をはかるため、トリクロルシランの蒸留の後、不均化反応プロセスを付加して、ディシランに変えたのち、シーメンス法に準じた還元をするプロセスを、開発した。トリクロルシランと比べ、シリコンへの転換率は2倍、シリコン析出に要する電力は、70%で、90~130 kWhと報告されている。

5.3 塩化法によらない高純度シリコンの製造

5.3.1 炭素還元

ノルウェーのELKEMでは、太陽電池用の高純度金属シリコンの製造試験を100 kWの電気炉で行っている。黒鉛単電極と、炉底の黒鉛に、アークを飛ばし、純シリカライニングと高純度シリカ粉、人造黒鉛粉を圧粉したペレットを原料として、99.999%の金属シリコンを製造できた、と報告している。この金属シリコンにスラグ処理、およびシグレ法と呼ばれる、リーチング処理を行う。その後、ブリッジマン再溶解を行う。必要があれば、この後チョクラルスキー引き揚げを行う。チャンピオンデータとして発電効率14%を得ている。この研究はもともと、アメリカのHEMLOCK社との共同研究で、1974年から1979年まで行われ、その後EXXONとの研

究になり、1983年からはELKEM独自に研究を続けている。

西ドイツ、シーメンス社では多結晶シリコンの標準プロセスになった、トリクロルシランを使うCプロセスに続く、Dプロセスを開発中である。硅石を、ある組成のガラスに溶解し、ガラス繊維に引いたのち、塩酸処理を行い、相分離した不純物相を溶出させて、原料の高純度シリカを得る。このシリカを7~8 mmの球状に成型したのち、人造黒鉛電極と黒鉛炉底電極を用いたアーク炉で還元する。この炉のライニングは黒鉛であるが、炉体とは絶縁されているようすである。熔融金属シリコンをタッピングした後、2回のチョクラルスキー引き上げ、あるいは1回のブリッジマン溶解とチョクラルスキー引き上げを行う。ただしこれはあくまで彼らの計画であって、現状は、既存の高純度原料を用いた試験に留まっているものと考えられる。ここで問題になっているのは、炭素還元起因する、炭化硅素の介在物である。そのため2回の凝固工程が必要になっている。試験結果によればAl, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Mo, Nb, Ta, Zr, W, V, について、それぞれ1ppm以下、太陽電池の変換効率率は、10.8%であった。

5.3.2 亜鉛による四塩化硅素の還元法

DUPONT社により、開発されたのであるが、半導体シリコンとしては、不純物に問題があり、断念されていた。太陽電池級としてBATTEL-COLONBUS-LAB. で再



び、1975年から、JPL (JET PROPULSION LAB.) の下で、研究が始められた。四塩化硅素を蒸留精製の後、亜鉛蒸気とともに、流動層内に導入し、半導体シリコン微粒を種としてシリコンを成長させる。種は  $300\ \mu\text{m}$  でシリコン粒は  $1\ \text{mm}$  程度になる。副生する塩化亜鉛は電気分解し、亜鉛と塩素を回収し、塩素は四塩化硅素の製造に再び使われる。不純物としての亜鉛は、真空溶解法で数 ppm になる。WESTINGHOUSE 社に依頼して、作成した太陽電池は 13% の効率を示した。現在は、JPL の半導体シリコンプロジェクトになっている。

### 5.3.3 ナトリウムによる還元法

ナトリウム還元は、効率も高く、反応も速い。WESTINGHOUSE 社では、JPL のもとで、1976 年から自社開発のプラズマアークヒーターを使い、四塩化硅素のナトリウム還元を開始した。プラズマヒーター内約  $2000\ \text{K}$  で、四塩化硅素と、ガス化されたナトリウムを反応したのち、溶融シリコンを、 $\text{SiC}$  反応管内で、回収する。必要電力は  $\text{NaCl}$  の電解を含めて、シリコン  $1\ \text{kg}$  あたり約  $66\ \text{kWh}$  と見積られている。プラズマヒーターの用途開発の一環と見られるが、高温反応でシリコンを扱うため、汚染、反応管材質、 $\text{NaCl}$  の分離等かなりの問題がある。

### 5.3.4 その他の還元精製方法

ヘリオトロニック社の、特許情報によると、 $\text{SiO}_2$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{S}_3$  系融体中で金属アルミニウムにより還元をし、冷却析出して、金属シリコンを回収することにより、高純度シリコンが製造できたとされている。また硅フ化ナトリウムのアルミニウム還元も同社から特許がでている。スタンフォード大学、シーメンスグループから金属シリコンの電解精製法が提案されている。いずれも、高純度グラファイト電極を陰極に使用し、粗製シリコンを、 $\text{LiF-KF-NaF}$  系の高電気伝導度の溶融塩と接触させる

プロセスである。スタンフォードのグループは、硅フ化シリコンを原料とし、シーメンスは  $\text{Cu-Si}$  合金を消耗陽極として、使用する方式である。いずれも、 $5\ \text{N}$  以上の純度が得られたと報告されている。

西ドイツ、ワッカーケミトロニクス社では、SILSO 法と呼ばれる大型マルチグレイン・キャスト法を開発している。一方向的に凝固させて、グレインサイズを比較的大きくするもので、多結晶と区別している。これまでに、 $22\ \text{cm}$  角、 $20\ \text{kg}$  のシリコンインゴットを一日  $200\ \text{kg}$  生産しているとの報告がある (1983)。鑄型はグラファイト鑄型で  $10\sim 20$  回使用できる。 $600\sim 700^\circ\text{C}$  でインゴットを取り出す。結晶粒系はウェーハ厚み方向には、 $20\ \text{mm}$  である。太陽電池効率はトップデータで 14%。歩留まりは 80% であった。

## 6. 結 言

まとまりのない、解説になってしまった。一部未確認の情報が入っていることも、情報量の少ない業界のため、お許し願いたい。

今後、二年間でシリコンビジネスは大きく変化するであろう。製鉄、化学大手の資本力が物をいうか、専門メーカーが生き残れるか、日本の貿易摩擦、為替、景気などで、影響を受けるであろうが、需要は増えていくので共存も可能か、大変わかりにくい。新技術の開発に成功し、価格競争力の強いシリコンが作れるか、従来法がこのまま、主力になっていくのか。今後の課題である。

本分中の資料は、特に記さない限り (社) 日本電子工業振興協会編のシリコン原料調査研究 1、および 2 (それぞれ 1982 年、1983 年の発行) とアルム出版のレアメタルニュースから引用している。 (1986 年 7 月 1 日受理)