

平成 年 月



氏名 山形 晃一 印

21世紀 COE プログラム

拠点：大学院工学系研究科

応用化学専攻、化学システム工学専攻、

化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成15年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	やまがた こういち 山形 晃一	生年 月 日
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻	
所在地	〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1 生産技術研究所 電話 03 (5452) 6098	
申請時点での 学年	博士課程 1 年	
研究題目	半導体シリコンのマテリアルリサイクル	
指導教官の所属・氏名	大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 前田正史 教授	

## I 研究の成果 (1000字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

研究テーマ：シリコンの高純度化に関する研究

## 1. 活動実績

## ■ 研究の背景

地球の環境保全や資源の有効利用が強く求められる状況の中で、太陽電池はCO<sub>2</sub>放出量も極めて少なく、発電による周辺への環境負荷も小さいため、近年、急速に普及している。Fig.1に最近の太陽電池生産量変化を示す。今後も市場拡大は続くと予測されているが、それを阻む要因として高価格が挙げられる。とくに一般家庭等への導入を考えた場合、低価格化は不可欠である。現在最も生産量が多い多結晶シリコン太陽電池の製造コストのうち、およそ半分が原料コストであり、それが低減できれば太陽電池の低価格化に大きく貢献する。

現在、多結晶シリコン太陽電池の原料の多くが半導体産業から排出されるスクラップを利用してはいる。しかし利用できるスクラップは比較的低濃度のドーパント(不純物)を含むシリコンに限られており、太陽電池需要が拡大する中、原料の供給が逼迫している。金属級シリコンから太陽電池用シリコンへの精製プロセスも存在するがコスト面で不利である。一方、高濃度に不純物を含むスクラップは鉄、アルミ等の添加元素として、極めて安い価格(製造コストの約1/60)で引き取られている。そこで現在は利用されていない高濃度にドーパントを含むスクラップから不純物を除去し、安価な太陽電池用原料として有効利用することで、新たなシリコン供給源とすることが期待できる。将来的には更なる高純度精製を行い、半導体原料にも再利用を考えている。Fig.2にシリコンスクラップ利用の現状と本研究におけるシリコンリサイクルの将来像を示す。

高活性、高融点などの特性に起因してシリコンからの不純物除去プロセスの確立は未だ達成さ

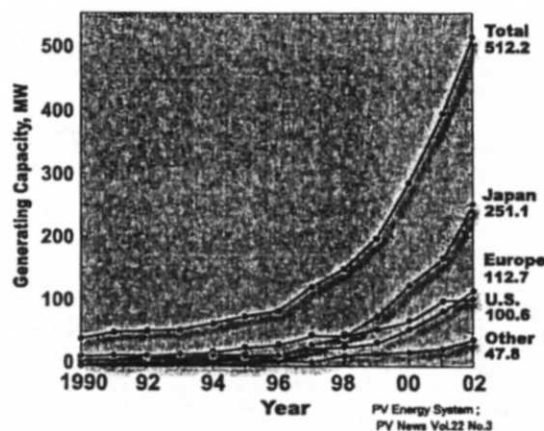


Fig.1 Change of production of solar cells in recent years.

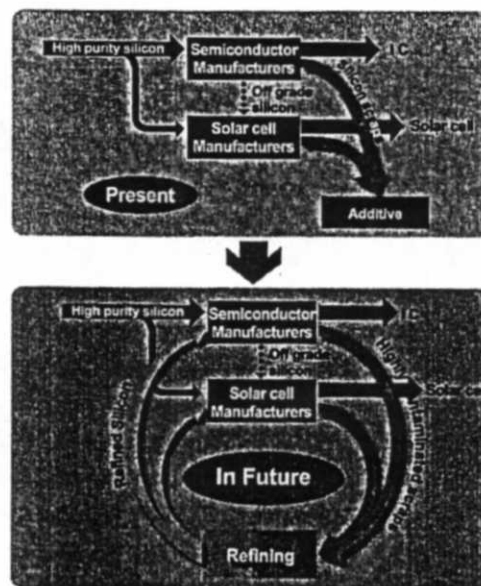


Fig.2 Realization of recycling of silicon scraps.

れていない。従来からシリコン中不純物の除去方法の研究は行われているが、実際の量産プロセスに適用するには精製効率、能力が低く、それらの改善が求められている。

I 研究の成果 (1000字程度)

本研究では、唯一冶金学的手法によりシリコンの精製が可能な電子ビーム溶解法を用いて、シリコン中不純物の除去に取り組む上で、その除去過程の解明ならびに、量産化を視野に入れた大型装置による高速不純物除去のためのプロセス確立を目指す。特に高速除去において、溶湯溶融部の局所加熱により故意に温度差を設けることで、表面張力に勾配をつけ、その結果生じるマランゴニ対流を利用して、精製速度が向上する可能性がある。

研究の骨子

- 1) クヌーセンセル質量分析法による、シリコン中不純物(リン、アンチモン、ボロン等)の蒸気圧計測による、活量の測定および、電子ビーム溶解装置における除去速度測定結果との比較を行う。
- 2) 大型電子ビーム溶解装置を用いた、電子ビームパターン変化によるマランゴニ対流の解析と、蒸発除去速度向上のためのビームパターン最適条件を検討する。

■活動実績

現在までに熔融シリコンの真空中連続サンプリング装置の試作ならびに連続サンプリングによるシリコン中不純物(リン)の蒸発除去速度の測定を行った。

過去にも除去速度測定は行われているが、何れもバッチサンプリングによるもので、所定溶解時間経過毎に溶解を止め、化学分析用サンプルを採取後、再溶解する手法である。バッチサンプリングでは一つの濃度変化曲線を得るために数回の実験が必要であり、再溶解の都度余計な溶解時間が発生するなどの短所がある。それに対して連続サンプリングでは、所定の溶解時間経過毎にサンプリングを行うため、余計な溶解時間が発生せず、正確な溶解時間が決定できる。また一回の実験で一つの濃度変化曲線を得られる。従来より連続サンプリングによる実験は行われていたが、本実験ではおよそ2000℃の熔融シリコンの採取に加えて10<sup>-3</sup>Paと

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

いう金属等の溶解においては高真空中でのサンプリングの条件があり、吸引法等の方法は困難であるため、新たな装置の考案が必要であった。

・実験方法

電子ビーム溶解装置は真空容器容積約4m<sup>3</sup>、電子銃の最大出力200kWである。試料はP55ppmを含む半導体級シリコンを用いた。試料2kgを約30mm角程度に破砕後、内容積20×10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>の水冷銅製ハース内に装入し、容器内を約5×10<sup>-3</sup>Paまで真空排気し、出力52.5kW一定の電子ビームにて溶解、気化精製を行った。試料が完全に溶解した時点を0sとし、所定溶解時間経過毎に溶湯をサンプリング、ICP分析によりP濃度を測定した。ビームの照射パターンは溶解面全体に拡散照射したものと、ビームサイズを約10×100mmに収束したものの2種類とし、各ビームパターンにおける1.8ksまでの精製時間においてP除去速度を求めた。

装置概略をFig.3に示す。本実験におけるビームパターンをFig.4に示す。

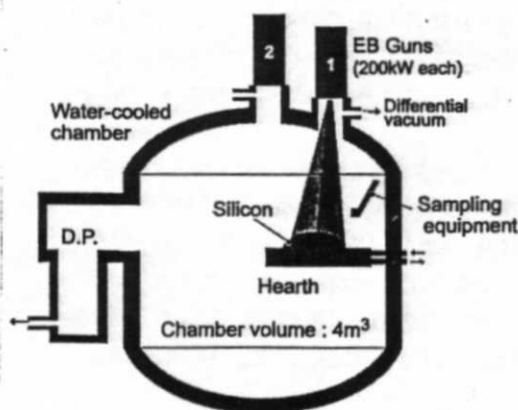


Fig.3 Schematic view of the electron beam melting furnace.

I 研究の成果 (1000字程度)

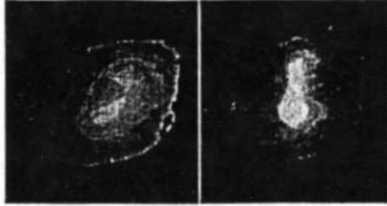


Fig.4 Applied EB pattern in this study.  
Left: defocused, right: focused

Fig.5 に実験結果を示す。溶解時間の増加とともにリン濃度は減少している。

Fig.5 の結果について濃度を対数プロットしたものを Fig.6 に示す。また過去に行われた Ikeda<sup>1)</sup>、Yuge<sup>2)</sup>らによるパッチサンプリングにおける結果を併せて示す。

本実験における、ビームを拡散させた場合とパッチサンプリングではおよそ濃度の経時変化が一致する結果を得た。Fig.6 において、本実験の結果も直線関係が見られたため、1)式により物質移動係数  $K_m$  を推定した。

その結果、ビームを拡散させて溶解した場合、 $K_m$  は  $0.55 \sim 0.75 \times 10^{-5} \text{ms}^{-1}$  となり、ビームを収束させた場合では  $1.1 \sim 2.3 \times 10^{-5} \text{ms}^{-1}$  となった。参考として、溶鉄中から亜鉛が蒸発するときの  $K_m$  はおよそ  $3 \times 10^{-5} \text{ms}^{-1}$ <sup>3)</sup> であり、今回の実験結果もそれに近い値が得られている。今回は極めて簡単なビームパターン変化による実験であったが、 $K_m$  の値は最大およそ 2.5 倍の差が得られた。

パイロメータによる熔融シリコン表面の温度測定を行った結果、ビームを拡散照射した場合、照射部位で 1900K、固液境界部で 1700K となり、ビームを収束させた場合ではそれぞれ 2300K、1700K となり、ビームを収束することにより溶湯表面の温度差が大きくなることが確認された。

1) T.Ikeda and M.Maeda : *ISIJ Int.*, 3 2 (1992) p.639

2) N.Yuge : Doctoral thesis, p.29

3) 別所、谷口、菊池 : 日本金属学会誌, 55 (1991), p.860.

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

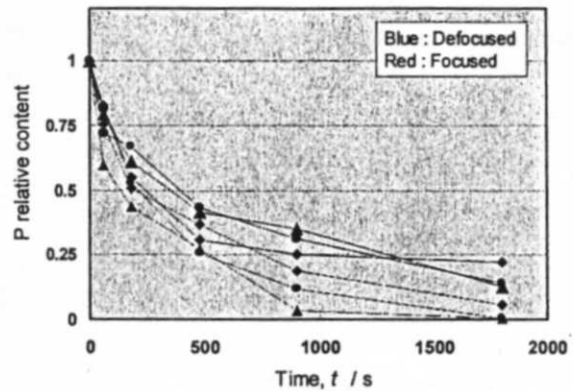


Fig.5 Change of phosphorus content in silicon melt.

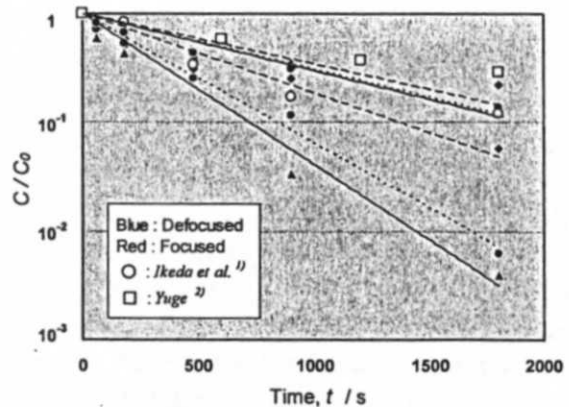


Fig.6 Relation between phosphorus content and melting time.

$$\ln C_p^t / C_p^0 = -K_m(A/V)t - 1$$

$C_p$  : Si 中の時間  $t$  における P 濃度 (ppm)

$C_p^0$  : Si 中の初期 P 濃度 (ppm)

$K_m$  : 物質移動係数 (m/s)

$A$  : 反応界面積 ( $\text{m}^2$ )

$V$  : 熔融Si体積 ( $\text{m}^3$ )

$t$  : 溶解時間 (s)

氏名

山形 晃一

- II (1) 学術雑誌等に発表した論文（掲載を決定されたものを含む。）  
共著の場合、申請者の役割を記載すること。  
（著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入）

なし

氏名

山形 晃一

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文  
(共同研究者(全員の氏名), 題名, 発表した学会名, 場所, 年月を記載)

1) *Development of Commercial-scale Electron Beam Melting Practice for Silicon Refining*  
Norichika Yamauchi, Kouichi Yamagata\*, Takehiko Shimada, and Masafumi Maeda  
International Symposium on Liquid Metal Proceeding and Casting, Nancy, France, 2003.

2) 大型電子ビーム溶解装置によるシリコン中不純物の蒸発除去  
山形 晃一\*, 山内 則近, 島田 雄彦, 前田 正史, 高須 登実男  
日本金属学会秋季大会講演(札幌), (2003).

\*: 発表者