

太陽電池用ポリシリコンの製造と精製法の研究： 金属シリコン中のホウソ除去について

著者	世利 修美, 小蕎 邦敏, 品田 拓
雑誌名	室蘭工業大学地域共同研究開発センター研究報告
巻	20
ページ	41-45
発行年	2009-12
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009090

太陽電池用ポリシリコンの製造と精製法の研究

－ 金属シリコン中のホウ素除去について －

世 利 修 美 *1 ・ 小 齋 邦 敏 *2 ・ 品 田 拓 *3

1 緒言

本文は粗製金属シリコン (Metallurgical Grade Silicon: Si<99%, 以下 MG-Si と略記する) 中の不純物, 特にホウ素とリンを除去するための方法を提案⁽¹⁾するものである。

太陽電池は太陽光エネルギーを直接電力として変換できるため, 21 世紀におけるクリーンなエネルギー供給源の 1 つとして世界で最も注目されている。太陽電池の材料にはシリコン系と化合物半導体系の材料があり, その内シリコン系の生産量は全体の約 8 割を占めている。シリコン系太陽電池の研究開発は盛んにおこなわれているにもかかわらず, 一般家庭への太陽電池の普及率は乏しいのが現状である。その原因は原料としてのシリコン供給量に問題があり, 今日まだなおコスト高の構造になっているからである。すなわち太陽電池製造のための専用プロセスが無く, 現状ではコストの高い超高純度半導体用シリコンの製造プロセスからの供給体制に依存して

いるからである⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。太陽電池用シリコンの純度は, 半導体用シリコン純度のような超高純度の 10N~11N は必要ではなく, 7 N 程度 (Solar Grade Silicon, 以下 SOG-Si と略記する) でよい⁽⁵⁾。今後予想されるシリコン系太陽電池の世界的な普及に伴い, 低コストのシリコンの大量供給が不可欠になると言われている⁽³⁾⁽⁴⁾。このため太陽電池専用の低コストで低エネルギー, しかも低環境負荷のシリコン製造技術の研究開発が是非必要となっている。

本研究は上述のような技術的背景をもとに, 経済的で省エネルギー型のシリコン精製プロセス技術の確立を目的とした。その基礎技術の一環として, MG-Si 中の不純物を比較的低温で, しかも簡単な操作で除去可能なプロセスの提案を目的とした。

2 実験方法

2.1 供試材および薬品

用いたシリコンは MG - Si(約98%Si)の粉末(#600)である。MG-Si の不純物含有量は Fe (3200 ~ 3800ppm), Al(1800 ~ 2000ppm), Ca (1300 ~ 1400ppm), Ti (250ppm~270ppm), B (92ppm),

*1 もの創造系領域

*2 丸大和光(株) 開発部

*3 大学院機械システム工学専攻

P (26ppm) である。不純物のうちBとPだけをJIS規格の分析手法を用いて正確に測定した。Bの測定はJIS - 3105の13.2の手法を用いて行い、同じくPの測定はJIS - 3225の5.3の手法を用いた。溶媒は特級の脱水メタノール (99.5%CH₃OH, 以下MeOHと略記する) を用いた。塩基性物質としては特級の水酸化カリウム(KOH)を用いた。酸性源としては四塩化ケイ素(SiCl₄)と酢酸(CH₃COOH)を用いた。

2.2 作製方法

以下の手順で MG- Si を溶かし、加水分解により二酸化珪素(シリカ)を得た。

手順①:加熱攪拌した MeOH 中に KOH を溶かす。

以下この溶液を MeOH(KOH)溶液と称する。

手順②: MeOH(KOH)溶液中に MG-Si 粉末を少量ずつ投入する。

手順③: 上記②の溶液中の MG-Si が飽和するまで、すなわち溶け残った MG-Si が観察されるまで (あるいは白灰色の固体が生成するまで) 上記の②の操作を繰り返す。

手順④: 固体と MeOH(KOH)溶液を分離する。

手順⑤: 分離した MeOH(KOH)溶液中にイオン交換水を注入する。

手順⑥: 上記⑤の溶液に酢酸を少量滴下する。

手順⑦: 上記⑥の溶液に SiCl₄ を滴下し、溶液 pH を不純物分離に最適な値 (約 7~10) に調整する。

手順⑧: 上記⑦の溶液を加温し、数時間放置する。

手順⑨: 上記⑧を濾過器あるいは遠心分離器を用いて、溶液とシリカ (白色沈殿物) を分離する。

手順⑩: 分離したシリカに純水を加え加温、攪拌・洗浄する。

手順⑪: ⑨~⑩を 3 回繰り返し、シリカに付着している不純物を取り除く。

手順⑫: 得られたシリカ中の B と P を分析する。

2.3 測定方法

原料の MG-Si 中の B と P と 2.2 で得られた白色沈殿物 (シリカ) 中の B と P を JIS 規格の分析手法を用いて測定した。B, P 分析は, B の測定では JIS- 3105 の 13.2 で, 同じく P の測定では JIS- 3225 の 5.3 を用いて測定した。なお, この分析は正確を期するため外部依頼 (岸本医科学研究所) した。

3 実験結果

3.1 MeOH 中の KOH の溶解量

MeOH 溶媒中の KOH の飽和溶解量を調べた。

298K(室温), 323K, 341K (MeOH の沸点) の各温度に保持した MeOH50ml 中に KOH を 1g ずつ投入し、その飽和溶解量を測定した。具体的には投入後 10~15 分後の MeOH 中の固体 KOH の残存の有無をもって飽和溶解量の判定とした。得られた結果を Fig.1 に示す。温度の上昇と共に溶解量は増加した。50mlMeOH 中の KOH の最大飽和溶解量は 341K で約 47g を示した。

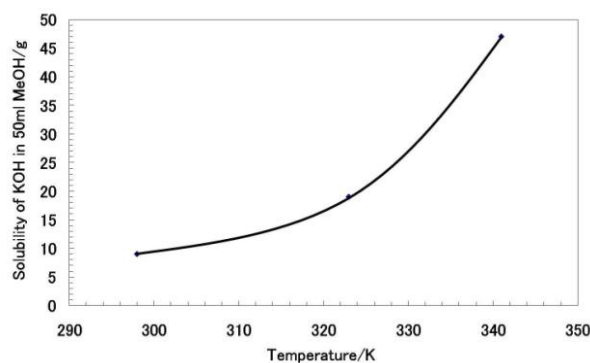


Fig.1 Relationship between solubility of potassium hydroxide in 50ml methanol and solvent temperature.

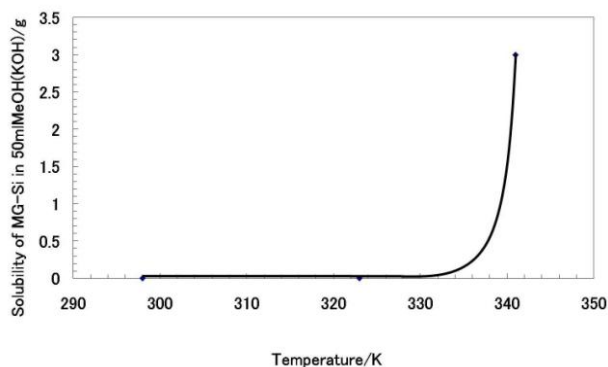


Fig.2 Relationship between solubility of metal-grade silicon in 50ml methanol and solvent temperature.

3.2 MeOH (KOH) 溶液中への MG-Si の溶解量

3.1 で得られた MeOH(KOH) 溶液中中で MG-Si の溶解量を測定した。具体的には 298K(室温), 323K, 341K の各温度に保持した MeOH(KOH) 溶液 50ml 中へ MG-Si 粉末を 0.1g ずつ投入しその時の溶解量を調べた。得られた結果を Fig.2 に示す。298K, 323K の MeOH(KOH) 溶液中には MG-Si はほとんど溶けない。340K 付近になると MG-Si の投入と同時に MeOH(KOH) 溶液中あるいはビーカー壁面に灰白色の固体を生成するが、その後しばらくすると液は透明になる。液温 341K では最大およそ 3g の MG-Si が溶けた。MeOH(KOH) 溶液に対する MG-Si の溶解は徐々に起こるのではなくある温度（ここでは約 341K）付近で急激に起こることが分かった。

3.3 白色沈殿物中の B と P の化学分析

3.2 で得られた溶液中に沈殿物が生じた場合はそれを除去し、残った液中に純水を注入し、溶液総量を 500ml とした。この 500ml の水溶液に酢酸数 ml 滴下した。その後 SiCl_4 液を十数 ml 滴下し、所定の pH 値に調整した。上記の操作は、強酸と強塩基の滴定であり、従って pH 緩衝能を示さないため pH コントロールは困難であった。しかし数回の実験で好適な条件を見つけることが出来た。滴定後の実測 pH が約 7~10 となった時、白色の懸濁物（シリカ）が

水溶液全体で瞬時に生じた。この溶液を約 353K に数時間加温保持し、白色沈殿物とした。その後白色沈殿物を濾過器あるいは遠心分離機で濃縮分別した。得られた白色固体を温純水で洗浄を 3 回繰り返した。得られた白色溶液は吸引濾過され、最終的に白色のシリカ固体を得た。

この白色のシリカ固体の中の B と P の化学分析を 2.3 の手法で行った。その結果、B は 92ppm から 9ppm, P は 26ppm から 2ppm に下がった。

4 考察

4.1 メタノール中へのシリコンの溶解

ケイ素はシリコンとも呼ばれ化学的に安定な物質である。しかし高塩基性水溶液には侵される。従って、シリコンを溶かすには高塩基性の環境が必要となる。しかし水溶液を用いる限り、水平化効果により $\text{pH} > 14$ とはならない。溶媒としてメタノールを用いればその自己解離定数 K_{ap} は $10^{-16.7}$ を示すため $\text{pH} > 14$ の環境を得ることが可能となる。この MeOH 溶媒を高塩基源としての塩基性物質が MeOH 中に溶けていることが必要となる。本文では塩基性供給源として KOH を用いた。KOH は MeOH 中で K^+ と OH^- に解離するため、KOH を限界まで溶かし込んだ MeOH(KOH) は高塩基性を示す有機溶媒となる。この溶媒中にシリコンを投入すれば水素発生と共にシリコンは溶解する。

4.2 太陽電池用シリコンの原料供給と本法の関係

MG-Si はケイ砂あるいはケイ石 (SiO_2) とコークスを混合し、電気炉のアーク加熱によって高温還元して得られる⁽⁷⁾。純度は原料の種類や品質によって異なるが、一般的に 92~98% であり、主な不純物は鉄、

アルミニウム、カルシウムである。太陽電池用シリコンの製造方法には大別し

- 1① ガス化精製法
- ② 還元炉と帯精製法を組み合わせた方法

がある。①は別名ジーマンス法として有名であり、高純度が得られる。二段の還元プロセスを含むため更なる低コスト化には限界があり、現状以上の原価低減は困難と見られている⁽⁸⁾。②では原料選択に制限がついている。すなわち帯精製法ではケイ素からリン、ホウ素を分離できない制約のため予めリン、ホウ素などの不純物を低減させた高純度シリカの供給が前提条件となっている。このため、製造方法②では半導体製造時大量に放出される切粉や廃棄物（BやPを含有している）を利用できないためせつかくの高純度シリコン粉末を利用できない欠点がある。

太陽電池用シリコンの製造方法としての本法は②の方法に分類される。すなわち品質上問題となる特定の不純物元素（本文の場合はBとP）を事前に化学処理により分離除去し、高純度シリカを得る。その後得られた高純度シリカに再度高純度炭素を用いることによって還元する方法である。上記のプロセスを改めてまとめて示すと、例えば Fig.3 が考えられる。

本法は下記の利点が考えられる。

1. 比較的簡単な装置や少ないプロセス数で高純度シリカを得ることができる。
2. 373K以下の低温プロセスであり、消費するエネルギーは極めて少ない
3. 早い反応系を用いているため製造時間は短く、しかも大量に高品質のシリカを得ることができる。

4. 用いる薬品は特殊なものではなく、しかも環境に有毒生成物は発生せず安全な生産プロセスである。

本法を用いて MG-Si(約 98%Si)を精製した結果、最終的には B は 92ppm から 9ppm へ、P は 26ppm から 2ppm に減少させることができた。このシリカの純度を更に高めるには

- ① 本プロセスを繰り返す
 - ② 本プロセスと帯精製の利用
 - ③ 本プロセスとイオン交換樹脂の活用
- などが有効となるものと思われる。

5 結言

粗製金属シリコン MG-Si(約 98%Si)粉末を KOH で強塩基性にしたメタノール中で溶解した。この溶媒を水で希釈後、SiCl₄を滴下し pH 調整の後、溶液と析出シリカを分離した。得られた析出シリカを分析した結果、不純物の B は 92ppm から 9ppm へ、P は 26ppm から 2ppm へ減少した。太陽電池用のシリコン原料として利用するための方法とそのプロセスを考察した。

文献

- (1) 特願：2009-33323
- (2) <http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/publications/leaflet/970602/289.html>
- (3) <http://ecotech.nies.go.jp/library/report/detail.phpid=06>
- (4) <http://www.nedo.go.jp/iinkai/gijutsu/hyouka/taiyoukou/page264-275.pdf>
- (5) <http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%B1%E3%82%A4%E7%B4%A0>
- (6) M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press(1966), p458-463.
- (7) 後藤佐吉:「金属の化学」大日本図表,(1971), p181~185.
- (8) 特開平 11-116233 : 「太陽電池向けシリコン原料用高純度シリカの製造方法」

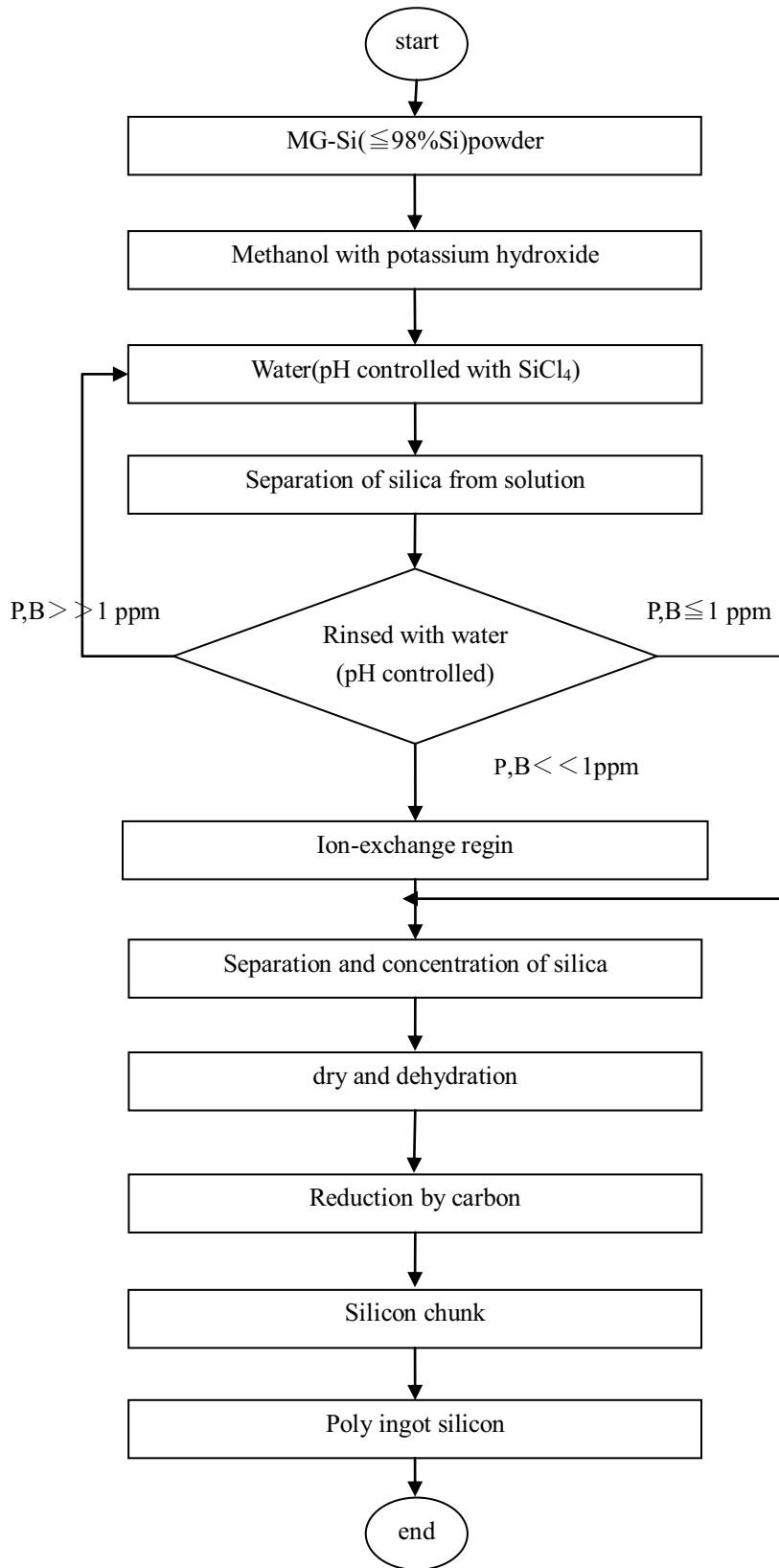


Fig.3 One example of flow charts for solar-grade silicon production process containing our refining methods