

1. 緒言 太陽電池用シリコンの純度は6ナイン程度で十分であるといわれており、高い生産性をめざした様々なプロセスが提案されている。その中で、高純度シリカを高純度炭素で還元する方法は、有望である。しかしこの製品には、許容量以上の炭素、ホウ素、リンなどの存在が予測され、その低減手法の開発が必要である。本研究は、これらの不純物の除去、特に炭素(SiC)の除去を目的とした。

2. 実験 Si-C状態図¹⁾によれば、SiCと共存する場合、シリコン中炭素の溶解度は融点(1410°C)において液相中で39ppm、固相中で2.8ppmである。溶解度以上の炭素は固体のSiC粒子として熔融シリコン中に懸濁している。SiC粒子の存在をEPMAおよび光学顕微鏡により確認したところ、粒径は約1μmから約100μmであった。脱炭の方法として次の2つの方法を実施した。(1) 化学反応による方法; $C + O = CO(g)$ により脱炭を行なう。(2) SiC粒子の物理的除去による方法; フィルターに熔融シリコン中SiCを付着させる。

<実験1> 減圧下で約130gの試料をシリカるつば(42φ×160)中で溶解した。初期試料はグラファイトるつばで溶解し炭素を添加したもの、またはMG-Si(炭素濃度約100ppm)を使用した。実験温度は1500°Cとした高周波誘導加熱炉を用い、発熱体からの汚染を防ぐためシリコンを直接加熱した。所定の時間経過後、試料を吸引採取し急冷した。

<実験2> 減圧下で、約130gのMG-Siを、直接誘導加熱により溶解し、シリカチューブ(6.5φ)内に滴下させた。(Fig.3)凝固後の試料をシリカチューブ内の部位別に分析した。

<分析法> 高周波燃焼型炭素分析器により分析した。猪熊らの報告²⁾に基づき、燃焼用酸素には高純度酸素(極低炭化水素)を使用し、ブランク値を低く抑えた。

3. 実験結果および考察

<実験1> 結果をFig.1、2に示す。初期濃度が1200ppmのときには速やかに210ppmにまで低下しているが、93ppmの場合は約1時間の減圧処理によっても濃度低下の傾向はみられなかった。SiCの熔融シリコンへの溶解過程が律速し、脱炭していない可能性がある。この実験で、固-液-気3相界面であった部分のるつば壁に付着した物質のX線回折を行い、SiCであることを確認した。この結果から、溶解時にSiC粒子が3相界面に移動し、るつば壁に付着したと推定される。

<実験2> 結果をFig.3に示す。6.5φのシリカチューブ内に落下することにより炭素濃度は約半分に低下している。この濃度低下は、熔融状態にある時間が短いため(10分以下)化学的な脱炭反応によるものではなく、SiC粒子のシリカ壁への付着と考えるのが妥当である。シリカチューブ内の場所による濃度の変化はみられなかった。

<参考文献>

- 1) T.Nozaki et.al., J.Electrochem.Soc., 117(1970), 1566
- 2) 猪熊ら; 鉄と鋼, 73(1987), A151

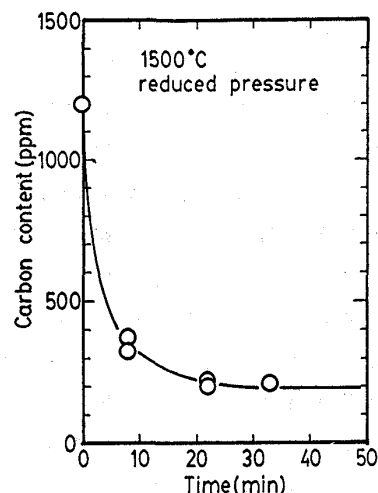


Fig.1 Carbon content in silicon melt as a function of time.

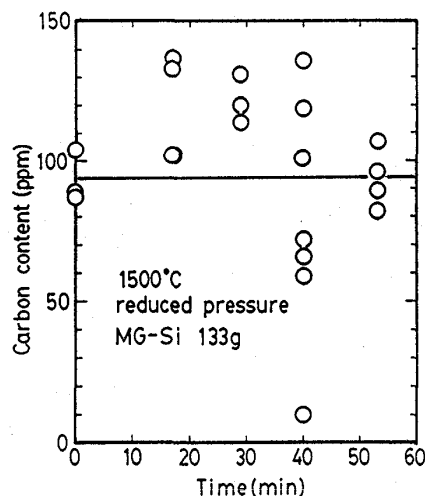


Fig.2 Carbon content in silicon melt as a function of time.

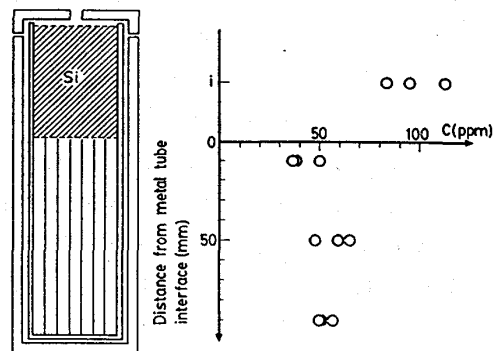


Fig.3 Carbon distribution in filtering tubes.