

© 1991 ISIJ

論 文
 ///////////////
 ///////////////

シャフト式アーク炉を用いた炭素熱還元による 高純度シリコンの製造

阪口 泰彦*・深井 真*・荒谷 復夫*²
 石崎 正人*³・河原 哲郎*³・吉谷川 貢*⁴

Production of High Purity Silicon by Carbothermic Reduction of Silica Using AC-arc Furnace with Heated Shaft

Yasuhiko SAKAGUCHI, Makoto FUKAI, Fukuo ARATANI,
 Masato ISHIZAKI, Tetsuro KAWAHARA and Mitsugi YOSHIYAGAWA

Synopsis:

To produce inexpensive solar-grade silicon of high purity, a AC-arc furnace has been developed based on a thermodynamic consideration of carbothermic reduction of silica to metallic silicon. The furnace is featured by a closed type shaft and a hearth with arc electrodes and feeding nozzles. The carbon pellets as a reducing agent are fed from the top of the shaft, whereas silica powder is transferred to the hottest arc spot in the hearth. The resulting species of SiO and SiC, generated through the reactions of $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$ and $\text{SiO} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}$, react in the lower part of the shaft to yield silicon, $\text{SiO} + \text{SiC} \rightarrow 2\text{Si} + \text{CO}$. Melting silicon is accumulated in the hearth and pulled out from the tapping hole.

The productivity has been about 2 kg/h and the silicon yield has been found to be typically 83%. Analyses have shown that the impurities in the silicon were below 0.1 ppmw for B, 12 ppmw for Fe and below 5 ppmw for the other elements. Single-crystalline solar cells fabricated starting from this silicon after purifications of decarburization and unidirectional solidification have recorded a conversion efficiency of 16.5%. This value was equivalent to that of solar cells made from semiconductor-grade silicon.

Key words: silicon; reduction furnace; carbothermic reduction; silica; carbon; high purity; solar cell; photovoltaic power.

1. 緒 言

近年、エネルギー資源の枯渇および地球温暖化に代表される環境問題に対する解決手段として太陽電池による光発電が脚光を浴びている。しかしながら、太陽電池の普及には発電コストの大幅な低減が必要であり、すでに実用化が始まっている結晶シリコン太陽電池でも、原料からセル化にわたる技術開発が必要である。太陽電池に使用されるシリコンは 99.9999% 以上の純度が必要とされ、高価な半導体用高純度シリコン（以下 SEG-Si）が利用されている。しかしながら、コストと量産性の問題から、これに代わる新しい太陽電池用シリコン（以下

SOG-Si）製造法の開発が必要で、1970 年代初頭より各国で開発が進められている。それらの技術は、金属シリコン（純度 98% 程度、以下 MG-Si）をガス化、精溜した後還元する従来の SEG-Si 製造プロセスを改良したもの^{1)~4)}と冶金的な処理を組み合わせたもの^{5)~10)}に大別できる。前者はコストの低減に限界があり、後者が今後進むべき方向と考えられている。

冶金のプロセスでは、シリカの炭素熱還元によってシリコンを製造するが、還元炉では原料シリカ中の不純物がほとんどシリコン中に分配され、後工程での不純物の除去には限界があること、特に、シリコン中の B を除去する適当な方法がないことから、原料シリカには

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 1 月 7 日受付 (Received Jan. 7, 1991)

* 川崎製鉄(株)ハitek研究所 (High-Technology Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)ハitek研究所 工博 (High-Technology Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

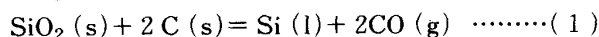
*³ 日本板硝子(株)事業開発部 (Business Development Department, Nippon Sheet Glass Co., LTD.)

*⁴ 日本板硝子(株)事業開発部 (現: NSG AMERICA, INC.) (Business Development Department, Nippon Sheet Glass Co., LTD., Now NSG AMERICA, INC.)

SOG-Si と同程度の純度のもの (たとえば $B < 0.5$ ppmw) を使用し, これを汚染なく還元する必要がある. 従来 MG-Si の製造に使用されている埋没アーク炉では, 粉末状で得られる精製シリカを用いた場合に, 高収率を得ることが難しく, 雰囲気からの不純物混入が避けられないなどの問題があり, SOG-Si 製造に適した還元炉の開発が必要である. 著者らは, サンシャイン計画の一環として高純度シリカの炭素熱還元と, それに続く一連の精製工程 (脱 C, 脱 O, 一方向凝固) からなる, SOG-Si 製造法を開発した¹⁰⁾. この報告では, 上記開発において, 新たに開発した SOG-Si 製造用のシリカ還元炉の概要と操業結果ならびに炉内反応について述べる.

2. シリカ還元反応の検討

SiO_2 の C による還元は, 次の総括反応式で表される.



実際の Si の生成では, 以下のような素反応が進行すると考えられる.

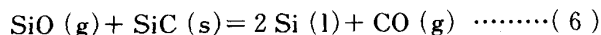
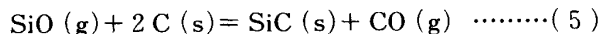
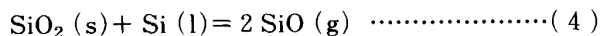
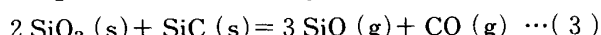
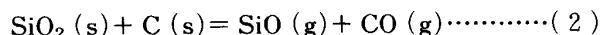


Fig. 1 に Si-O-C 系平衡状態図を示す. 計算には JANAF 熱力学データ表¹¹⁾ を使用し, 気相については $p_{\text{SiO}} + p_{\text{CO}} = 1.013 \times 10^5$ Pa, 各凝縮相の活量は 1 とした. また約 2700°C 以上で重要になる Si, Si_2C , SiC_2 , SiO_2 等の蒸気は無視した.

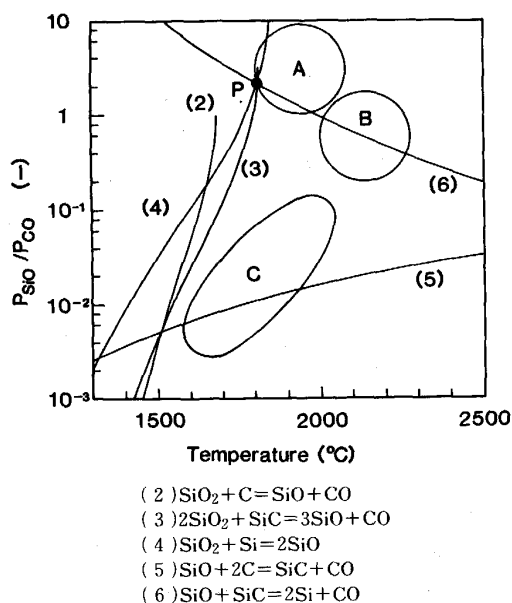


Fig. 1. Equilibrium in Si-O-C system.

SiO_2 は (2)~(4) 式の反応によって SiO に還元される. 1819°C に SiO_2 , Si, SiC の 3 相共存点 (P 点) が存在し, この温度以上で Si が生成する. 図から (6) 式の反応による平衡 $p_{\text{SiO}}/p_{\text{CO}}$ 比は 0.1~1 程度である. このことは, SiO_2 から Si を製造しようとした時, かなりの量の Si が SiO として残存することになり, 反応後の SiO ガスからの Si の回収が必要となる. これに関して, 従来の埋没アーク炉では, この SiO を低温の原料層で凝縮捕捉し, これを再びボーキング等の操作で高温の反応部に戻すプロセスとなっている¹²⁾. この結果, 炉内通気性の確保と Si 収率の向上とが相反し, Si 収率の向上に限界がある. 一方, 図から, 比較的高温域で (5) 式の反応が十分に進めば, 大部分の SiO は C により SiC として固定でき, この SiC を (3) 式, および, (6) 式の反応の反応物として使用できる可能性がある.

以上の検討から, Si 収率の高いシリカ還元炉の反応モデルとして Fig. 2 のようなモデルを考えた. ここでは炭素還元剤 (C) は炉頂から装入され, 炉内での消費により降下する. また, SiO_2 は還元剤とともに炉頂から供給すると炉上部で還元され SiO として炉外に逃げるため, 炉下部に供給し, 炉内で (2)~(4) 式の還元反応によって SiO を発生させる (Fig. 1 および Fig. 2 の A 領域). 生成した SiO は炉頂から装入した還元剤と対向流に移動し, (6) 式の反応により Si となる (B 領域). 反応にあずからなかった SiO は炉頂から装入した C と (5) 式の反応により SiC となる (C 領域). この SiC は炉内を降下して, 前述の各反応の還元剤となる. この反応モデルでは, A 領域の (2)~(4) 式の SiO 生成反応の吸熱量が最も大きくこの領域への熱の供給が重要となる.

このモデルではシリコン収率は (5) 式と (6) 式の反応の進行に依存すると考えられる. このため, これらの反

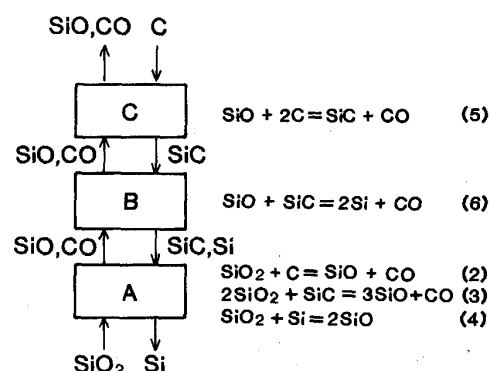


Fig. 2. Reaction scheme for the reduction furnace developed in this work.

応の進行状況を予備実験により確認した。予備実験は、直径 5 mm の炭素あるいは SiC ペレットを 5 cm の層厚に充填し、所定温度で、充填層の表面に粉末状の SiO を Ar ガスとともに一定速度で供給した。反応の進行状況は充填層から排出されるガス中の CO 量を分析し、反応後の排ガス中の SiO と CO の比 ($p_{\text{SiO}}/p_{\text{CO}}$) を求めることで調べた。測温は二色光高温計で行い、また、ガスの充填層内の通過時間は約 0.1 s (計算値) である。

炭素ペレットと SiO を 1800°C で反応させたときの反応後ペレットの断面写真を Photo. 1 に示す。炭素ペレットと SiO との SiC の生成反応((5)式)はトポケミカルに進行している。このことから、炭素ペレットにより SiO を SiC として固定するには、気孔率の高いペレットを用いて十分な大きさの C 領域を確保する必要があることが示唆された。

一方、SiC ペレットと SiO を反応させた場合には、反応後のペレットは金属シリコンの光沢を有し径が減少、充填層下部には Si 滴が存在していた。Fig. 3 は SiC ペレットを充填したときの各実験温度における排

ガスの $p_{\text{SiO}}/p_{\text{CO}}$ をプロットしたものである。図中の破線は(6)式の反応の平衡 $p_{\text{SiO}}/p_{\text{CO}}$ を示す。実験値と反応平衡値はよく一致しており、(6)式の反応が短時間で熱力学的平衡に達することがわかった。また、この結果から Fig. 2 の B 領域は比較的狭くてもよいことが示唆された。

3. 開発したシリカ還元炉と操業方法

3.1 シリカ還元炉

前項までの検討に基づいて開発した炉の構造を模式的に示したのが Fig. 4 である。開発した炉は生産能力 2 kg/h であり、その寸法、仕様を Table 1 に示す。この炉では原料の粉末状のシリカは Ar を搬送ガスとしてアーク電極に対して直角に挿入した 2 本の黒鉛ノズルから炉下部に吹き込まれ、一方、炭素ペレットは炉頂より装入される。また生成した Si は炉床部に溜まり、定期的に出湯口より炉外に取り出す。炉下部の加熱は傾斜した 2 本の黒鉛電極によりアーク加熱で行い、SiO₂ からの SiO 生成に必要な熱量と温度を確保した。また、(5)

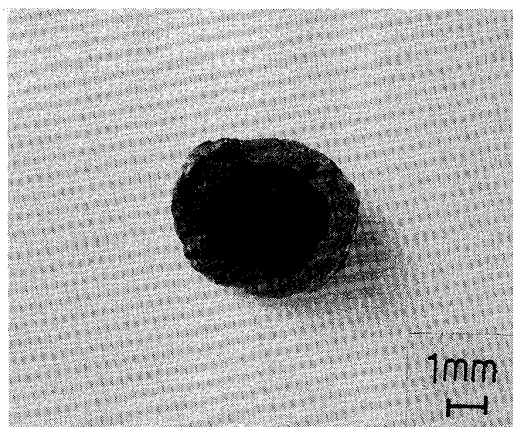


Photo. 1. Macrostructure of carbon pellet after the reaction (5): $\text{SiO} + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}$.

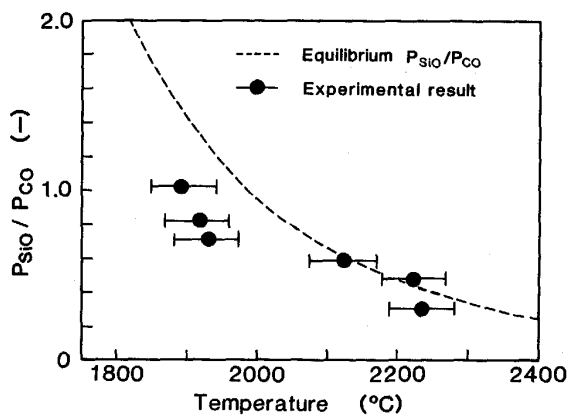


Fig. 3. $p_{\text{SiO}}/p_{\text{CO}}$ after reaction (6).

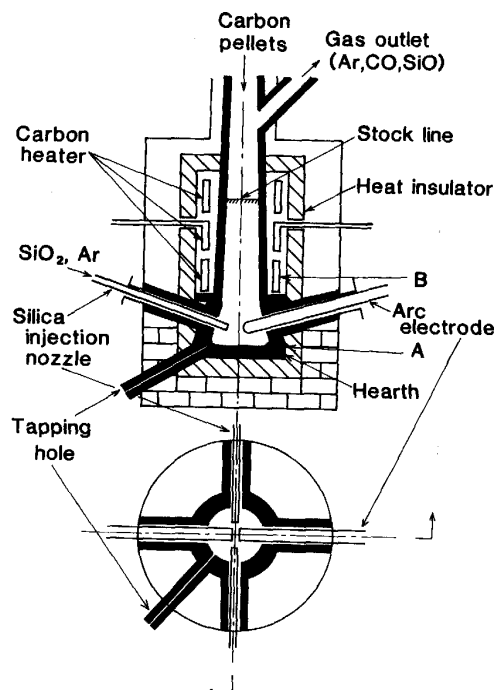


Fig. 4. Schematic diagram of the reduction furnace.

Table 1. Specifications of the furnace.

Shaft size	φ150~200 mm × H 1 400 mm
Hearth size	φ250~300 mm × H 300 mm
Stock line	950 mm above hearth
Silica supply	Maximum 100 g/min × 2
AC arc power	Maximum 150 kVA
Carbon heater power	Maximum 60 kVA × 3

Table 2. Impurities in raw materials and in products (ppmw).

		B	P	Al	Ti	Fe	C
Raw materials	Silica	<0.05	<0.2	0.8	0.5	0.5	—
	Carbon pellets	<0.1	0.6	<0.1	<0.1	1.8	—
	Arc electrode	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.4	—
	Silica injection nozzle	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.6	—
Products	Silicon (analyzed)	<0.1	1	1.4	3.5	11.7	>1000
	(calculated)	<0.2	<1.0	<2.4	<1.6	<2.8	—

式、および、(6)式による SiC, Si 生成反応の時間と温度を確保するためにカーボンヒーターで加熱したシャフトを設けている。炉のライニング、アーク電極およびシリカ吹込みノズルには、Si 中への不純物混入を避けるため高純度グラファイトを用いた。

3.2 操業方法

炉の操業に使用した原料および炉材の分析値を Table 2 に示す。シリカは未焼成の高純度シリカ粉末 (平均粒径約 100 μm , 含有水分 8%)¹³⁾ を、また還元剤は高純度カーボンブラックを直径 15~18 mm, 気孔率 42~55% のペレットを造粒し、800°C で焼成したものを使用した。炉の操業は炉内に炭素ペレットを装入した状態で、各ヒーターにより所定の温度まで予熱した後、シリカ吹込みを開始する。また、炭素ペレットは炉内での消費量だけ炉頂より追加する。炉温の制御は Fig. 4 の A 点と B 点の温度を光高温計で測温し、おのおのの温度が 1750~1800°C, 2020°C になるようにアーク電力およびヒーター電力を調整した。このときの操業中の炉内温度はストックラインレベルで 1800°C, シャフト下部 (B 点の炉内) で 2150°C, また黒鉛電極先端部では 2700°C 以上であった。また黒鉛電極, シリカ吹込みノズルは先端が一定の位置にくるように消耗に応じて炉内に送り込んだ。

4. 操業および解体調査の結果

4.1 操業結果

Table 3 に 40~60 h の操業実験での操業成績を示す。Fig. 5 には平均シリカ吹込み速度 97 g/min で操業したときのシリコン出湯量, ダスト量, 炭素ペレット消費量, 黒鉛材消耗量の推移を示す。Table 2 に得られたシリコンの分析結果を示す。これらの結果から、本開発の炉は小型であるが、シリコン収率は 83% と粉末シリカを原料としても、高収率でシリコン製造が行えることが確認できた。また、Si 中の各不純物濃度は ppmw オーダー、特に、B は 0.1 ppmw 以下で、高純度シリコンが製造でき、SOG-Si の製造炉として、本開発の目的に合致した結果が得られた。

炉の操業はシリカ吹込み量 20 kg 程度までシリコンは

Table 3. Operating conditions.

Silicon production rate	(kg/h)	1.5~2.0
Silica feed rate	(kg/h)	5.0~5.9
Dust	(g/kg-silica)	90~96
Carbon pellets consumption	(g/kg-silica)	214~242
Electrode consumption	(g/kg-silica)	129~157
Nozzle consumption	(g/kg-silica)	19~30
Arc power	(kW)	62~68
Carbon heater power	(kW)	82~94

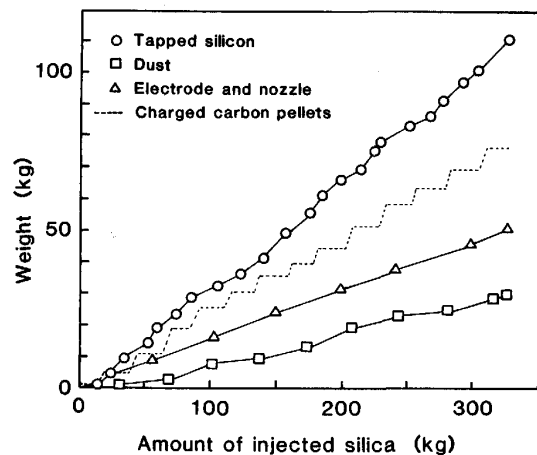


Fig. 5. Change of the furnace operation (run No. 140) versus amount of injected silica.

出湯せず、埋没アーク炉での初期状態と同様な現象が認められたが、シリコン出湯までに要する時間は 8 h 以下と同規模の埋没アーク炉の 1/3 以下であった。またシリカ吹込み速度が小さい場合、炉内装入物の降下や電極の挿入が困難となり、操業が大幅に阻害されたが、シリカ吹込み速度を増加すると、これらは解消され、順調な操業が確保できた。

一方、黒鉛電極、シリカ吹込みノズルの消費量はそれぞれ 129 g/kg-シリカ, 30 g/kg-シリカであった。また、ノズル消費量は高純度シリカを 1200°C で焼成して、水分を 0% にしたものを用いると約 8 g/kg-シリカに減少した。電極、ノズル消耗は電極、ノズルの黒鉛が SiO₂ や SiO, あるいは、シリカ中の水分と反応することによると考えられるが、Fig. 5 に示した実験では、SiO₂ の還元で使用される炭素の約 40% が電極およびノズルから供給されたことになる。通常の埋没アーク炉では炭素の消費量の約 10%¹⁴⁾ が電極から供給されるが、

Table 4. Mass balances (run No. 140).

Input	Precharged raw materials	34.55 kg
	Silica	326.55
	Electrode consumption	42.05
	Nozzle consumption	9.75
	Carbon pellets	77.00
	Total	489.90 kg
Output	Silicon	112.00 kg
	Materials in the furnace at shut-down	22.65
	Gain in lining weight	8.95
	Dust	31.20
	CO gas (Calculated from oxygen balance)	304.08
	Total	478.88 kg
Input - Output		11.02 kg

Table 5. Heat balances.

Input	Arc and carbon heater power	157.1 kW
Output	Heat of reduction reaction	25.5 kW
	Heating of Si to 1800°C	2.1
	Heating of exhaust gas to 1800°C	5.1
	Heat loss to cooling water	115.6
	Total	148.3 kW
Input - Output		8.8 kW

それと比較すると高い値であった。この原因として電極が細く、かつ 2 本使用しているためと考えられる。

Table 4 に Fig. 5 で示した実験の物質収支を示す。ここでは炉内に SiO_2 として入った酸素が SiO と CO のいずれかで炉外に排出されるとし、ダストはすべて SiO とした。また、シリカ中の水分は H_2 と CO で炉外に排出されるとした。物質収支は、実験前後ではほぼ一致している。

Table 5 に熱収支を示す。シリカ、炭素ペレット、ガスなどは 25°C で炉に入り、炉から排出される Si、ガス、ダストの温度は 1800°C とした。また、炉内での反応熱は Table 4 の物質収支から反応量を計算して求めた。入熱量と出湯量の差は、電極の抵抗発熱ロス、電源ケーブルの給電ロスなどによるものと考えられる。投入した熱量のほとんどが冷却水により奪われており、反応などには 15% 程度しか使用されていない。これは本還元炉が小型で、炉体を水冷しているため熱放散が大きくなったもので、炉の大型化などにより、熱効率を上げることが可能であると考えられる。

4.2 解体調査結果

炉内反応の進行状況を確認するため、炭素ペレットを投入した後、シリカを 20 kg 吹き込んだ時点で操業を止め、冷却した後、炉内の解体調査を行った。Fig. 6 に解体時の炉内状況を示す。操業中にアークがとんでいたと考えられる黒鉛電極の先端は丸みを帯び、この周囲には、シリカ吹込み方向に細長い直径 200~300 mm の空洞が

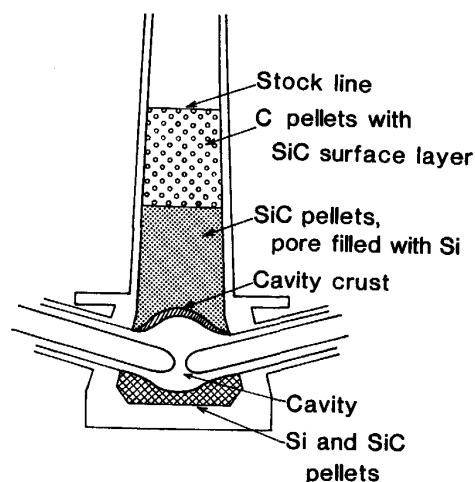


Fig. 6. Arrangements in the dissected furnace.

でき、その周囲には、後述のように炉内での反応により、炭素が内部まで SiC に変化し、気孔内に Si が浸入したペレットが殻状に存在していた。この殻は、通常操業では、ペレットが相互に付着したものだが、シリカ吹込みを行っていないときには、ペレット間に Si と SiC の混合物が析出した強固なものになっていた。炉床部には凝固した Si とペレットの混合物が存在し、スラグはなかった。また、ペレットの表面は金属シリコンの光沢を有し、ペレット間には Si の液滴が多数存在していた。シャフト下部でも炉床部同様にペレット間やペレット表面に Si の液滴が存在し、シャフトの最下端ではペレット表面やシャフト壁面に Si が流下した形跡が見られた。また、ペレットはほぼ球形を保っており、径が減少しているものも多くあった。このことからシャフト下部が主たる Si の生成領域になっていると考えられる。またペレットの断面はペレット内部まで Si が浸透した銀灰色を示しており、ペレット断面の顕微鏡観察では、ペレット気孔全体に Si が浸透していた。一方、通常の操業ではシャフト下部のペレットの間には Si の液滴のみが存在し、通気が十分確保される状態にあったが、シリカ吹込み速度が小さかった操業の解体結果では、ペレット間に針状の SiC が多量に析出して強固な塊を形成していた。この状態では通気や荷下がりが増悪され操業の維持は困難であった。

シャフト上部では、 SiO の凝縮層は全くみられず、ペレットの表面は緑色の SiC で覆われていたが粒径は実験前と変わらなかった。また最上部では装入したままの炭素ペレットが存在した。シャフト上部のペレットの断面を観察すると予備実験と同様ペレット粒内に向かって SiC の生成がトポケミカルに進行しており、生成した SiC 層の厚さはシャフトの下方に行くほど増加して

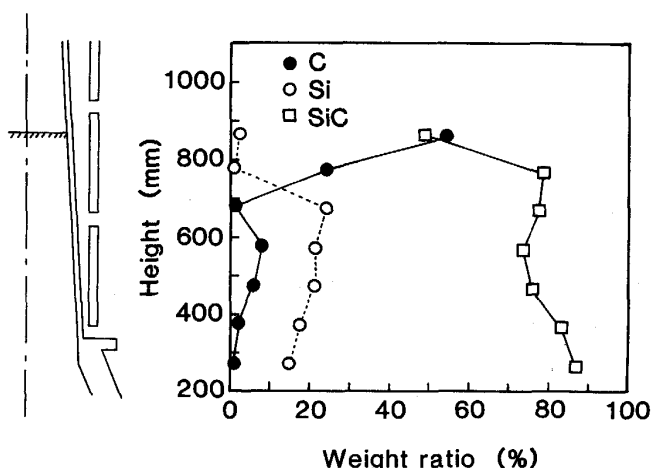


Fig. 7. Compositions of pellets versus vertical position in the furnace.

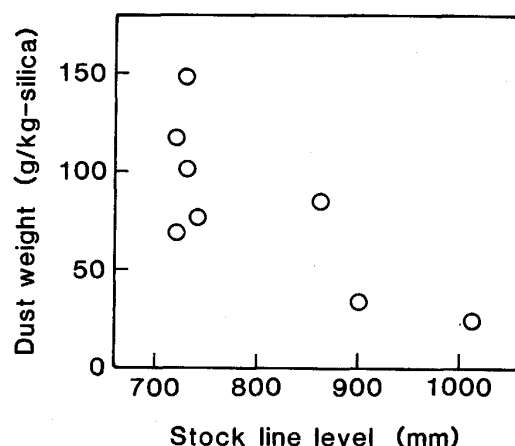


Fig. 8. Relation between dust from furnace top and stock line level.

いた。この SiC 生成領域と上述の Si の生成領域の境界は明確ですべての実験において炉底から 600～650 mm の位置であった。

シャフト部より回収したペレットを分析し、シャフトの高さ方向での C, SiC, Si の含有量を求めたのが Fig. 7 である。シャフト下部のペレットは Si と SiC の混合物で Si を 20～30 wt% 含んでおり、遊離の炭素はほとんどなかった。また、径の減少したペレットについても Si と SiC の重量比は変わらなかった。

5. 考 察

5.1 炉内反応

炉下部の黒鉛電極先端には操業中に空洞が形成されていた。これは、黒鉛電極先端の高温部に吹き込まれたシリカが、上部より降下する SiC、および、黒鉛電極と反応して、SiO を生成するためと考えられる。また、この部分は 2700℃ 以上の高温のため、(4)式や(6)式の反応も同時に進行すると考えられ、生成した Si の大部分は蒸気となって、上部に移行すると思われる。

他方、シリカの吹込みがない場合にも、電極先端部に空洞ができたが、これはアーク火点付近の SiC が高温で分解・蒸発して、比較的低温のペレット間に析出することで形成されたものと考えられる。

シャフト下部では、解体結果より、シリコンの生成とペレット径の減少が認められた。ここでは(6)式の反応による Si の生成と毛管現象による生成した Si のペレット気孔への浸透が起こっていると考えられる。

また、解体調査結果で述べたように、シリカ吹込み量が少ないときには、シャフト下部においてペレット間に針状の SiC が析出、装入物が固着し、操業が阻害された。これは、上述したように(6)式の反応が速いので、温度

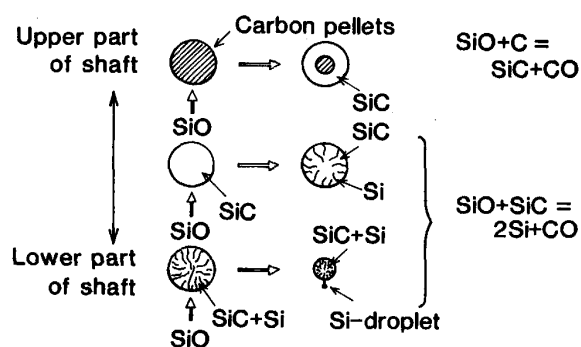


Fig. 9. Mechanism of the formation of Si-droplets.

やガス中の SiO 濃度のゆらぎによって(6)式の逆反応も簡単に起こり、SiC が析出し、ガスの流れが悪いところに蓄積して、ペレットどうしを強固に付着させたと考えられる。

シリカの吹込み量の増加やシャフト径の縮小により、シャフト内のガス速度を増加したところ、SiC の析出やペレット同士の付着はみられなくなった。

シャフト上部では、シャフト下部で反応にあずからなかった SiO が炉頂より装入されるペレットと(5)式の反応をし、SiC を生成する。反応はトポケミカルに進行し、炉のストックラインと炉頂からのダスト発生量の関係を求めると、Fig. 8 のようで、炭素ペレットの層厚を増すとダスト量が減少するが、ストックラインレベルが 900 mm 以上ではほとんど変化しなかった。したがって、(5)式の反応は移動過程が支配的で、反応帯にある程度の幅が必要と考えられる。

以上のことより、本還元炉のシャフト部では Fig. 9 のような過程を経て、Si が生成すると考えられる。すなわち、(5)式の反応により、シャフト上部で、生成し

た SiC は、シャフトを降下する過程で SiO と (6) 式の反応により Si を生成し、径が減少する。生成した Si は、まず、ペレットの気孔に浸透し、これを満たした後、炉下部へ滴下する。

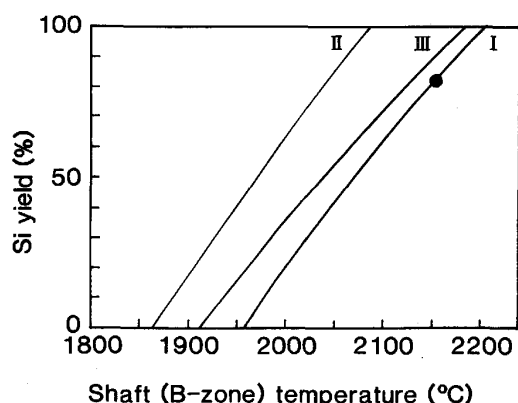
これは、従来の埋没アーク炉とは、SiO の凝縮とその不均化過程がないという点で、本質的に異なっており、M. B. MULLER ら¹²⁾ の述べている理想的な Si 製造反応が実現されたことになる。

また、実験において、初期のシリカ吹込み量 20 kg まではシリコンが出湯しなかったが、これは炉内での Si の生成と生成した Si がペレット中に蓄積されるのに必要な時間と考えられ、埋没アーク炉においても、同様の現象が起こっていると考えられる。

5.2 シリコン収率の向上

本還元炉におけるシリコン収率は炉頂より炉外に逃げる SiO 量によって決まる。したがって、収率の向上には、(5) 式の反応による SiO の固定が重要であるが、その前提条件としてシャフト下部より、シャフト上部に上昇する SiO 量を投入した炭素ペレットにより (5) 式の反応で SiO に固定できる量より少なくする必要がある。

Fig. 10 は、炉内反応を Fig. 2 のようにモデル化して考え、シャフト下部温度とシリコン収率の関係に対する炉下部での黒鉛 (黒鉛電極とシリカ吹込みノズル) 消耗量、吹込みシリカ中の水分量の影響を推算したものである。図中の曲線 I、III は実際の操業での条件であり、曲線 II は I の操業で黒鉛消耗量を半減したと仮定したときの条件である。ここでは、



	H ₂ O in silica (%)	Graphite consumption (g/kg-silica)
I	8	160
II	8	80
III	0	140

● Operation result

Fig. 10. The yield of silica as a function of a temperature at B-zone of the shaft.

①シリカ中の水分はすべて炉床部で CO と H₂ に変わる。

②(6) 式の反応はシャフト下部温度で平衡に達している。

③(5) 式の反応はすべて SiC まで進む。

と仮定した。図から、通常の操業条件 (曲線 I) では実験結果とよく一致しており、仮定が妥当なことを示している。また、図よりシリコン収率は、シャフト下部温度に大きく依存し、高収率を得るには高いシャフト温度が必要である。また、黒鉛の消耗とシリカ中の水分は収率を低下させ、これを相殺するにはシャフト下部温度の上昇が必要である。これは、黒鉛消耗量が多い。あるいは、水分量が多いと、炉下部で発生するガスの p_{SiO}/p_{CO} 比が小さくなることに起因している。実際の操業では、90% の収率を得るには、シャフト下部温度を 2200°C 以上にする必要がある。また、より低温で高収率を得るには、黒鉛消耗量を低減することが重要と考えられる。

5.3 シリコン中の不純物含有量と得られたシリコンの品質

還元炉中での不純物の挙動について、得られたシリコン中の不純物含有量と使用した原料、炉材の分析値、ならびに消費量から計算で求めた値は Table 2 に示すようによく一致していた。この結果は、HUNT ら¹⁾ の蒸気圧が高い P などを除いて原料中の不純物はほとんどシリコン中に分配されるという報告と一致している。このことから、本装置では環境からの汚染がほとんどなく、シリコンが製造できたと考えられる。

得られたシリコンが、太陽電池用原料となりうるかについて、以下の仕上げ精製を行った後、CZ 法で単結晶基板とし、太陽電池としての変換効率を求めた。仕上げ精製は、シリコン中の C をすでに報告した¹⁵⁾、酸化脱炭¹⁶⁾ で除いた後、一方向凝固を 2 回行うもので、p 型、比抵抗 0.5~1.2 Ω·cm の SOG-Si を得た。このシリコンをセル化した太陽電池の変換効率は 16.5% であった。一方、比較のために同様の方法でセル化した SEG-Si を用いた太陽電池の変換効率は 16.8% であった。従来、MG-Si から冶金的な精製で SOG-Si を製造することは、不純物の低減に限界があり、難しいとされていたが、上記の結果から、本還元炉のように精製したシリカを汚染なく還元した高純度の原料シリコンを製造することで、SOG-Si が製造できることが確認できた。

6. 結 言

安価な SOG-Si 製造プロセス開発の一環として、粉末状の精製シリカを炭素熱還元して高純度シリコンを製

造するための新しい還元炉熱を開発した。開発した炉は、2 kg/h の規模で加熱したシャフトを有するアーク炉で粉末シリカが炉下部に吹き込まれる。この炉でのシリコン生成過程は従来の埋没アーク炉とは異なっており、83% という高いシリコン収率が達成できた。

また、製造したシリコン中に含まれる B, P, Fe, Al, Ti などの太陽電池への有害成分は 20 ppmw 以下であった。このシリコンを脱炭、一方向凝固後、単結晶に引き上げた太陽電池の変換効率は 16.5% であり、本法のような冶金プロセスを主体とする方法においても太陽電池用の高純度シリコンが製造できることを確認できた。

最後に、本開発の遂行にあたり、適切な助言、御指導をいただいた東京大学佐野信雄教授、前田正史助教授、川崎製鉄(株)技術研究本部江見俊彦博士、垣生泰弘博士、鈴木健一郎博士、ならびに、日本板硝子(株)下邨雅氏に謝意を表します。本開発は新エネルギー・産業技術総合開発機構からの委託研究として実施し、また、シリコンの太陽電池としての評価は大阪チタニウム製造(株)、シャープ(株)、京セラ(株)、(株)日立製作所、(株)ほくさんの各社で行われましたことをここに記して、関係各位に謝意を表します。

文 献

- 1) L. P. HUNT and V. D. DOSAJ: Proc. 3 rd EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Berlin (1979), p. 98
- 2) DOE/JPL 954334 (1980)
- 3) J. A. AMICK, J. P. DISMUKES, R. W. FRANCIS, L. P. HUNT, P. S. RAVISHANKAR, M. SCHNEIDER, K. MATTHEI, R. SYLVAIN, K. LARSEN and A. SCHEI: Proc. Electrochemical Society Meeting, PV-83-11 (1983), p. 67
- 4) T. NODA: Proc. Workshop on Low Cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar Cell Applications, Las Vegas (1985), p. 213
- 5) A. SCHEI: Proc. Workshop on Low Cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar Cell Applications, Las Vegas (1985), p. 71
- 6) J. DIETL: Proc. 8 th EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Florence (1988), p. 599
- 7) H. A. AULICH, F. CAMMERER, F. J. FENZL and F. - W. SCHULZE: Proc. 1 st Int'l PVSEC, Kobe, Japan (1984), p. 777
- 8) J. DIETL and C. HOLM: Proc. 3 rd Int'l PVSEC, Tokyo (1987), p. 533
- 9) D. MARGADONNA, E. SCAFE, M. RUSTIONI, A. di CORCICA, R. PIRAZZI and S. PIZZINI: Proc. 8 th EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Florence (1988), p. 1254
- 10) F. ARATANI, M. FUKAI, Y. SAKAGUCHI, N. YUGE, H. BABA, S. SUHARA, Y. HABU, M. YOSHIYAGAWA, M. ISHIZAKI, A. HATTORI, T. KAWAHARA, T. HIGUCHI and T. SHIMOMURA: Proc. 9 th EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Freiburg (1989), p. 462
- 11) JANAF Thermochemical Tables
- 12) M. B. MULLER, S. E. OLSEN and J. KR. TUSET: Scand. J. Metall., 1 (1972), p. 145
- 13) M. YOSHIYAGAWA, H. TAMENORI, T. SHIMOMURA, M. ISHIZAKI, A. HATTORI, K. YOKOE, N. NOGUCHI and T. HORIGOME: Proc. 20 th IECEC, 3 (1985), p. 3466
- 14) 鉄鋼便覧第 3 版第 II 巻 (日本鉄鋼協会編) (1979), p. 411 [丸善]
- 15) 須原 俊, 湯下憲吉, 深井 真, 荒谷復夫: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 1341
- 16) 湯下憲吉, 須原 俊, 深井 真, 荒谷復夫: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 1342