

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2010年2月4日(04.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2010/013484 A1

- (51) 国際特許分類:  
C22B 9/22 (2006.01) B22D 27/04 (2006.01)  
B22D 25/04 (2006.01) C01B 33/037 (2006.01)  
B22D 27/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/003629
- (22) 国際出願日: 2009年7月30日(30.07.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-199846 2008年8月1日(01.08.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社アルバック(ULVAC, Inc.) [JP/JP]; 〒2538543 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500 Kana-gawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大久保裕夫(OOKUBO, Yasuo) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市東光台5-9-6 株式会社アルバック 筑波超材料研究所内 Ibaraki (JP). 広瀬洋一(HI-ROSE, Youichi) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市

東光台5-9-6 株式会社アルバック 筑波超材料研究所内 Ibaraki (JP). 永田浩(NAGATA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市東光台5-9-6 株式会社アルバック 筑波超材料研究所内 Ibaraki (JP).

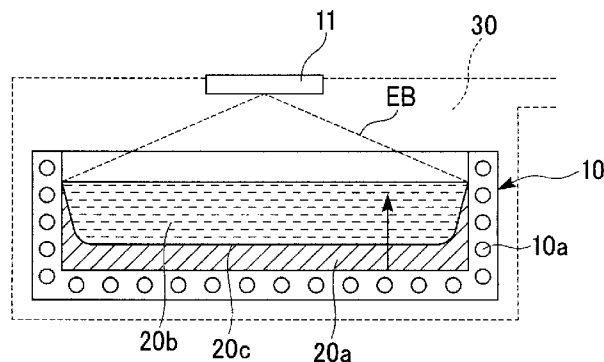
- (74) 代理人: 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR REFINING METAL

(54) 発明の名称: 金属の精製方法

[図1B]



(57) Abstract: Disclosed is a method for refining a metal, comprising applying an electron beam to a base metal to melt the base metal and solidify the melted base metal to refine the base metal. The method comprises the steps of applying the electron beam to the whole area of the surface of the base metal placed within a water-cooled crucible disposed in a high-vacuum atmosphere to melt the whole base metal, gradually lowering the power output of the electron beam while applying the electron beam to the melted base metal to gradually solidify the melted base metal from the bottom of the melted base metal toward the surface of the melted base metal on the electron beam application side, and allowing the melted base metal to solidify to a predetermined extent and removing the melted base metal part remaining unsolidified.

(57) 要約: 本発明の金属の精製方法は、金属からなる母材に電子ビームを照射して溶解したあと、この溶解された母材を凝固させることによって前記母材を精製する金属の精製方法であって、高真空雰囲気中に配置された水冷坩堝中に装填された前記母材の表面の全域に亘って前記電子ビームを照射して、前記母材を全て溶解する工程と; 前記溶解された母材に対して前記電子ビームを照射した状態を保ちつつ、前記電子ビームの出力を徐々に弱めることで、前記溶解された母材の溶湯底部から前記電子ビーム照射側の溶湯表部に向けて前記溶解された前記母材を徐々に凝固させる工程と; 前記溶解された母材の凝固を所定の割合まで進めた後、未凝固の溶湯部を除去する工程と; を含む。

WO 2010/013484 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,  
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

### 発明の名称： 金属の精製方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、金属となる被精製材料（金属からなる母材）に電子ビームを照射して凝固精製する金属の精製方法に関し、特に太陽電池材料として適した、鉄（F e）やアルミニウム（A l）やカルシウム（C a）の含有量が少ない高純度なシリコン（S i）を凝固精製する金属の精製方法に関する。

本願は、２００８年０８月０１日に、日本国に出願された特願２００８－１９９８４６号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] シリコン等の金属や半導体の凝固精製法の一つとして、電子ビーム溶解法を用いた凝固精製法が知られている。この方法は、例えば非特許文献１に記載されているように、連続的に水冷銅ハース上でリン（P）などの不純物を被精製材料から蒸発製錬した後、この被精製材料を銅製水冷鑄型に滴下する。次いで、滴下した被精製材料の湯面に電子ビームを当てながら、銅製水冷鑄型の底部側から一方向に、この被精製材料を凝固させる。

[0003] しかしながら、この方法では、水冷銅ハース内の被精製材料（例えば、シリコン）の溶融プールには常に、凝固精製前のシリコンが新たに連続的に投入される。そのため、この溶融プール中には、Pなどの不純物が蒸発製錬されたシリコンと、不純物を含んだシリコンとが混在している。その結果、この方法は、凝固精製対象の金属（被精製材料）を全量溶融した後に一方向凝固させて金属を凝固精製する場合より、金属の精製効果が劣る。

[0004] なぜならば、非特許文献１に記載されたような上記凝固精製方法は、原理的にゾーンメルティングの精製方法と同じになるからである。一般的に、凝固精製の対象となる金属の全体を溶解した後に、この溶融金属を一方向凝固させる場合と、ゾーンメルティングのように金属の一部を溶解し、その溶解ゾーンを順次移動させて凝固させていく場合との比較では、前者の凝固精製

効率が後者の凝固精製効率より高いことが知られている。

[0005] さらに、上記非特許文献 1 に記載の方法では、凝固層の高さが増すにつれて、液相と固相との界面（凝固界面）近傍の液相の、この凝固界面に垂直な方向の温度勾配が小さくなる。その結果、この凝固界面近傍では、後述する組成的過冷現象が起きやすくなる。実際、工業規模の実験装置で得られたインゴット中の不純物濃度分布を解析すると、このインゴットの深さ方向 50 %～60 % を過ぎた位置での精製効果が、顕著に低下している。

[0006] 上記のような問題点を解消するため、水冷銅鑄型を回転させる機構を用いた凝固精製方法も提案されている（例えば、非特許文献 1、特許文献 1 参照）。

[0007] ただし、この方法には、鑄型を回転させ、かつ適当な時間間隔でこの回転方向を反転させる機構が付加された装置が必要になる。そのため、設備的に複雑になるといった問題点がある。

さらに、実際に精製効率を高めるには、鑄型を高速で回転させる必要がある。この際、溶湯（溶融プール）が遠心力で鑄型から飛び出してしまうといった問題点がある。

鑄型を回転させない場合では、シリコンは水冷銅鑄型の壁面で薄い凝固層、すなわちスカルを形成しているのに対し、鑄型を高速回転させると、このスカルが無くなり、シリコンの溶湯と銅鑄型とが直接接触する。この結果、鑄型を構成する銅によるシリコンの汚染の影響が無視できなくなる。

[0008] 他の金属の凝固精製方法として、原料金属（被精製材料）を水冷坩堝の中に投入し、上記原料金属の全面に電子ビームを照射して全体を溶融したあと、偏向コイルを制御して電子ビームの照射範囲を狭くしていく方法が開示されている（例えば、特許文献 2 参照）。

[0009] この電子ビームの照射範囲を狭くしていく凝固精製方法では、電子ビームが照射されなくなった部分の溶湯部が順次凝固して凝固部となり、水冷坩堝の一方の端に溶湯部が残される。この溶湯部の不純物濃度は、凝固部のそれよりも高くなっている。そのため、この溶湯部を除去して、凝固部を取り出

せば、精製金属が得られる。

[0010] しかしながら、上記特許文献2に記載の電子ビームによる凝固精製方法では、電子ビームの照射領域を徐々に狭めていくことで、凝固界面を水冷坩堝の横方向（深さ方向に垂直な方向）に移動させていくのに時間がかかり、精製時間が長くなるという課題があった。また、凝固界面の進行方向は電子ビームの照射方向に対し直角方向であり、かつ凝固界面の進行方向における液相の温度勾配が、電子ビームの照射方向における液相の温度勾配に比べて小さいため、この凝固界面近傍では、組成的過冷が起こりやすくなっていた。そのため、凝固速度を十分遅くしないと精製収率を上げられないといった問題があった。

[0011] 特にシリコンの場合、ホウ素（B）とPとを除いた不純物元素（例えば鉄（Fe）やアルミニウム（Al）等）の平衡分配係数（不純物が液相中に対流や拡散によって完全に均一化されている場合の、液相中の不純物濃度と固相中の不純物濃度との比）が極めて小さいため、凝固精製によりこれらの不純物を効率良く除ける可能性があることが知られている。

[0012] しかしながら、実際には、生産性を考慮した有限の凝固速度で溶湯（液相）を凝固させる場合、凝固界面から液相中に排出された不純物は、その拡散や対流による輸送・均一化が間にあわず、凝固界面に、より高濃度で分布している。そのような現象を考慮した不純物の分配係数、すなわち凝固界面における実効分配係数の値は、平衡分配係数の値よりも1に近づき、精製効率が低下する。

[0013] さらに、実際の凝固では、凝固界面に押し出され濃化した不純物により、液相の融点が低下する。そして、その不純物の濃度分布に対応した液相の融点と実際の温度分布との相対関係から、凝固界面近傍には融点を越えて未凝固の領域が生じるようになる。

このような現象は、組成的過冷と呼ばれている。この組成的過冷によって凝固界面は不安定になり、その平坦性を失う。その結果、凝固界面に凹凸が増し（セル成長）、さらに極端な場合、デンドライト状（樹枝状）に凝固が

成長するようになる。

[0014] すなわち、組成的過冷によってシリコンの結晶は凸状に液相中に伸びていき、不純物はその両脇に押しのけられる。そのため、不純物はミクロ的には偏析しているが、マクロ的にはほとんど偏析せず、凝固精製効果が大きく失われることになる。

[0015] 特にこのような組成的過冷は、凝固界面近傍の液相の温度勾配が小さい場合や不純物濃度が高い場合、及び液相の凝固速度が速い場合、に起こりやすいことが知られている。

### **先行技術文献**

#### **特許文献**

[0016] 特許文献1：特開平 1 0 - 2 5 1 0 0 8 号公報

特許文献2：特許第 3 8 4 8 8 1 6 号公報

#### **非特許文献**

[0017] 非特許文献1：金属学会誌、第 6 7 巻、第 1 0 号、2 0 0 3 年 1 0 月、p 5 7 5 - 5 8 2

### **発明の概要**

#### **発明が解決しようとする課題**

[0018] 上述したように、従来の電子ビームによる凝固精製方法は、順次溶湯を継ぎ足しながら鑄型の容器の下部から上方に向かって溶湯を凝固させる方式、あるいは電子ビームの照射領域を徐々に狭めて水冷坩堝の横方向（水冷坩堝の深さ方向に垂直な方向）に凝固界面を移動する方式である。そのため、溶湯の凝固距離が長く、溶湯の凝固に時間がかかり生産性が悪くなる場合や、凝固界面近傍の液相の、凝固界面に垂直方向の温度勾配が小さくなり、組成的過冷現象が起こりやすくなる場合があった。その結果、凝固による金属の精製効果が低減し、歩留まりが低くなる虞があった。

[0019] 本発明は、このような従来の課題を解決するためになされたものであり、金属となる被精製材料（金属からなる母材）を短時間で高純度に凝固精製可能

な金属の精製方法の提供を目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0020] (1) 本発明の金属の精製方法は、金属からなる母材に電子ビームを照射して溶解したあと、この溶解された母材を凝固させることによって前記母材を精製する金属の精製方法であって、高真空雰囲気中に配置された水冷坩堝中に装填された前記母材の表面の全域に亘って前記電子ビームを照射して、前記母材を全て溶解する工程と；前記溶解された母材に対して前記電子ビームを照射した状態を保ちつつ、前記電子ビームの出力を徐々に弱めることで、前記溶解された母材の溶湯底部から前記電子ビーム照射側の溶湯表部に向けて前記溶解された前記母材を徐々に凝固させる工程と；前記溶解された母材の凝固を所定の割合まで進めた後、未凝固の溶湯部を除去する工程と；を含む。

(2) 上記(1)に記載の金属の精製方法では、前記溶解された母材の溶湯深さが20mm～50mmであり；前記母材を溶解する際の前記電子ビームの照射密度が1000kW/m<sup>2</sup>～3000kW/m<sup>2</sup>であってもよい。

(3) 上記(1)に記載の金属の精製方法では、前記水冷坩堝の幅寸法と長さ寸法の中で小さい方の寸法が、前記溶解された母材の深さの4倍以上であってもよい。

(4) 上記(1)に記載の金属の精製方法では、前記母材としてシリコン材料を用いてもよい。

### 発明の効果

[0021] 上記(1)に記載の金属の精製方法では、溶湯（液相）の表面全面に電子ビームを照射しながら、水冷坩堝の底面から溶湯を冷却する。この際、溶湯の深さが浅いため、凝固界面近傍の液相中の、凝固界面に垂直方向の温度勾配が大きくなる。そのため、組成的過冷が起こりにくくなり、凝固速度を速めに設定できる。さらに、凝固界面の移動距離は、溶湯の深さが浅いため短い。ゆえに、金属の凝固精製に要する時間を短くでき、生産性を高められる。

[0022] 一般的に、液相の凝固の進行とともに、この液相中の不純物濃度が高くなり、組成的過冷が起こりやすくなる。そのため、ある程度の凝固体積比（液相の体積に対する固相の体積の比）となった際に、精製を中断し、液相を排出する必要がある。これに対し、上記（１）に記載の方法では、凝固界面近傍の液相の、凝固界面に垂直方向の温度勾配が大きくなる。そのため、凝固体積比が比較的大きくなるまで組成的過冷が起こりにくい。その結果、金属精製の歩留まりが向上する。

### 図面の簡単な説明

[0023] [図1A]本発明の金属の精製方法に関し、電子ビームによる凝固精製手順を説明する模式図である。

[図1B]同手順の別の工程を説明する模式図である。

[図1C]同手順の別の工程を説明する模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を、図面を参照して詳細に説明するが、本発明はこれのみに限定されるものではなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲において種々の変更が可能である。

[0025] 図１Ａ～図１Ｃは、本発明の金属の精製方法を説明する模式図であり、電子ビームによる凝固精製手順を示している。ここでは、凝固精製される被精製材料（金属からなる母材）を金属シリコンとする。図１Ａ～図１Ｃにおいて、水冷坩堝１０は、底浅の坩堝であり、ここでは底浅の水冷銅ハースを使用する。

[0026] 水冷坩堝（水冷銅ハース）１０の底部および４つの側部にはそれぞれ、複数の水路１０ａが形成されている。これらの水路１０ａは、水冷銅ハース１０に設けられている水冷却機構を構成している。

[0027] 電子ビーム照射装置１１は、例えば電子銃と偏向コイルとを備えている。この電子ビーム照射装置１１は、水冷銅ハース１０内に装填された被精製材料（金属材料）に、電子銃から出射された電子ビームＥＢを照射し、この金属材料を溶解させる。上記水冷却機構は、この溶解した金属材料を冷却して

凝固させる。

[0028] これら水冷銅ハース 10 および電子ビーム照射装置 11 は、電子ビーム溶解炉内の高真空雰囲気 30 中に配置されている。ここで、電子ビーム溶解炉内は、 $10^{-2}$  Pa 以下であることが望ましい。

[0029] 次に、金属の凝固精製方法に関して説明する。

まず、底浅の水冷銅ハース 10 内に、金属からなる母材（金属シリコン材料）を装填する。この際、金属シリコン材料を溶解した時の溶湯深さが、所定の溶湯深さ  $d$  となるように、金属シリコン材料を水冷銅ハース 10 内に装填する。ここで、所定の溶湯深さ  $d$  とは、例えば 20 mm 以上 50 mm 以下であることが望ましい。溶湯深さ  $d$  が 20 mm 未満では、1 バッチ当たりの溶解量が少なく、生産性が不十分となる。一方、溶湯深さ  $d$  が 50 mm よりも深くなると、水冷銅ハース 10 に装填された金属シリコン材料の表面全面に電子ビーム EB を照射しても、水冷銅ハース 10 の底部の金属シリコン材料が溶解せずにスカルが生成され、未精製シリコンが残ってしまう。

[0030] 水冷銅ハース 10 は、幅寸法と長さ寸法の中で小さい方の寸法が、水冷銅ハース 10 の深さ  $D$  の 4 倍以上であることが望ましい。水冷銅ハース 10 の幅寸法と長さ寸法の中で小さい方の寸法が、水冷銅ハース 10 の深さ  $D$  の 4 倍より小さいと、この深さに対する水冷銅ハース 10 の面積が小さくなり、電子ビーム EB にて金属シリコン材料を溶融するのに時間を要する。また、金属シリコン材料の溶解量が少なくなり、生産性が向上しない。

[0031] 次に、図 1 A に示すように、金属シリコン材料を装填した水冷銅ハース 10 の表面全面（金属シリコン材料の表面全面）に、電子ビーム照射装置 11 によって電子ビーム EB を照射して、金属シリコン材料を完全に溶解させる。これにより、上記水冷銅ハース 10 内に装填された金属シリコン材料は、全て液相シリコン（溶湯シリコン）20 となる。

[0032] 図 1 A において、例えば、溶湯シリコンのプールの溶湯深さ  $d$  が 20 mm ~ 50 mm となる場合では、電子ビーム照射密度を  $1000 \text{ kW/m}^2 \sim 3000 \text{ kW/m}^2$  の範囲内に設定して、水冷銅ハース 10 の表面全面に電子ビー

ムEBを照射し、金属シリコン材料を溶解させることが望ましい。電子ビーム照射密度が $1000\text{ kW/m}^2$ 未満では、十分に金属シリコン材料を溶解させることができない。一方、電子ビーム照射密度が $3000\text{ kW/m}^2$ を超えると、水路10aの冷却能力を超え、後の工程で液相シリコンを十分に冷却できなくなる虞がある。

[0033] 次に、図1Aに示すように水冷銅ハース10内の金属シリコン材料が完全に溶解したら、図1Bに示すように、電子ビームEBの照射幅を変えず（電子ビームEBを溶湯シリコンの表面全面に照射したまま）、電子ビームEBの照射出力（照射密度）を徐々に弱めていき、水冷銅ハース10の底部から徐々に溶湯シリコン20を凝固させ、固相部（凝固部）20aを形成していく。このとき、Fe, Al, Ca等の不純物は主に、凝固していない液相部（溶湯部）20b中に存在する。そのため、液相部（溶湯部）20bの不純物濃度は、凝固部20aと溶湯部20bとの界面（凝固界面）20cを境にして、凝固部20aよりも溶湯部20bのほうが高くなっている。

[0034] 図1Bにおいて、Fe, Al, Ca等の不純物は、主に液相部（溶湯部）20b中に存在することとなるが、凝固速度が速すぎると、これらの不純物が固相部（凝固部）20a中に残留する量が増える。その結果、純度の高いシリコンが得られなくなる。このため、例えば、溶湯シリコンの凝固速度が $2\text{ mm/min}$ 以下となるように、電子ビームEBの照射出力を徐々に弱めるようにする。

[0035] 図1A～図1Cにおいて、溶湯シリコンの溶湯深さdは浅く、水冷銅ハース10の底部での抜熱が良い。そのため、溶湯シリコンの表面全面に電子ビームEBを照射したまま、電子ビームEBの照射出力（照射密度）を徐々に弱めていった時に、凝固界面近傍の液相の、凝固界面に垂直な方向の温度勾配を大きく保った状態で、凝固界面を水冷銅ハース10の底部から上方に向かって進行させられる。このため、組成的過冷が起こりにくくなり、凝固界面の凹凸化を防ぎ、金属の精製効率が高められる。

[0036] 次に、図1Cに示すように、溶湯シリコンの表面全面に照射している電子

ビーム出力を徐々に弱めて、溶湯シリコンの凝固を更に進行させる。これにより、金属シリコンの固相部（凝固部）20dがその液相部（溶湯部）20eよりも多くなり、さらに凝固を進行させると、溶湯部20eはプールの表面中央部にのみ存在し、凝固界面20fを境にして残部は凝固部20dとなる。

[0037] このような溶湯シリコンの凝固進行において、溶湯部20eが凝固部20dよりも少なくなったら、水冷銅ハース10を傾倒させ、溶湯部20eを鑄造する（除去する）。望ましくは、溶湯部20eが金属シリコン全体の3割以下になった時点で、溶湯部20eを鑄造する。さらに、望ましくは、溶湯部20eが全体の2割になった時点で、この溶湯部20eを鑄造する。

[0038] Fe, Al, Ca等の不純物は、主に溶湯部20eに存在しているため、上記鑄造により除去される。このため、残った凝固部20dを回収することで、不純物濃度の低い高純度の金属シリコンが得られる。

[0039] また、途中で溶融部20eを鑄造せず、一旦全ての液相部20（20b, 20e）を凝固させ、除去したい部分を再溶解して鑄造することも可能である。これにより、不純物が凝集している部分を再溶解・除去できるので、製造された金属のインゴットの切削加工が不要になり、低コスト化を図ることができる。

[0040] 本発明では、溶湯シリコンの溶湯深さを浅くしても、水冷銅ハース10大面積化と、溶湯部の凝固時間の短縮化との相乗効果により、精製金属の生産性を高められる。

[0041] 本発明では、溶湯シリコンの溶湯深さを浅くし、電子ビームを溶湯シリコンの表面全面に照射したまま、電子ビームの照射出力（照射密度）を徐々に弱めて金属を凝固精製する。ゆえに、凝固界面近傍の液相の、凝固界面に垂直方向の温度勾配を大きくできる。そのため、溶湯シリコンの凝固速度を比較的速くしても凝固界面近傍で組成的過冷が起こりにくくなり、金属の精製効率の低下を防ぐことができる。

[0042] これにより、本発明における凝固速度を、従来方法の凝固速度、例えば

順次溶湯を継ぎ足しながら鑄型の容器の下部から上方に向かって凝固させる方式の凝固速度や、電子ビームの照射幅を狭くしてハース幅方向またはハース長さ方向に溶湯を凝固させる方式の凝固速度と同等に設定しても、これらの上記従来方法と同等以上の精製純度を確保できる。

[0043] また、本発明の金属の凝固精製方法では、従来の電子ビーム溶解炉で用いられていた鑄型を回転させ、かつこの回転方向を反転させるための機構が不要であるため、炉内構造を簡素化できる。

[0044] 以上のように本発明の金属の凝固精製方法によれば、電子ビームEBを溶湯表面全面に照射したまま、電子ビームEBの出力を徐々に弱めていき、溶湯底部から溶湯表部に向けて液相の金属を凝固させることにより、凝固界面を水冷銅ハース10の深さ方向に進行させられる。この際、この凝固界面近傍の液相の、凝固界面に垂直方向の温度勾配が大きくなるため、この凝固界面近傍の液相では組成的過冷が起こりにくくなる。その結果、凝固界面の凹凸化を防ぐことができ、金属の精製効率の低下を防ぐことができる。さらに、溶湯の深さが浅いため、凝固界面の移動距離が小さい。その結果、金属の精製時間の短縮が可能である。

すなわち本発明の金属の凝固精製方法によれば、太陽電池材料に適したシリコンや、金属、半導体材料を短時間で高純度に凝固精製できる。

## 実施例

### [0045] 実施例 1

まず、深さ寸法 $D = 80\text{ mm}$ 、幅および長さ寸法 $200\text{ mm}$ 角の水冷銅ハース内に、不純物として、 $350\text{ ppm}$ のFeと、 $200\text{ ppm}$ のAlと、 $7\text{ ppm}$ のCaとを含んだ金属シリコン材料を水冷銅ハース内に装填した。この金属シリコン材料としては、電子ビームで金属シリコン材料が完全に溶解された時に、その溶湯深さ $d$ が $50\text{ mm}$ となる量を用いた。

次に、電子ビームを上記装填した金属シリコン材料の表面全面に照射して、この金属シリコン材料を完全に溶解し、溶湯シリコンとした。

次に、電子ビームの照射幅を変えず（電子ビームを上記溶湯シリコンの表

面全面に照射したまま）、この電子ビームの出力を徐々に弱めて、溶湯シリコンを水冷銅ハースの底面から上面に向けて凝固させた。この際、溶湯シリコンの凝固方向が水冷銅ハースの深さ方向であり、かつその凝固速度が、 $2\text{ mm/min}$ となるように、電子ビームの出力を徐々に弱めた。

そして、溶湯シリコンの溶湯部が全体の2割になったところで、水冷銅ハースを傾倒し、溶湯部を鑄造した（除去した）。

[0046] 次いで、水冷銅ハースに残ったシリコンインゴットからサンプルを採取し、各不純物濃度を測定した。サンプルは、シリコンインゴットの水冷銅ハース（坩堝）底面近傍と、シリコンインゴットの厚さ方向中央部と、シリコンインゴットの上面近傍と、からそれぞれ採取した。測定結果を、以下の表1に示す。

[0047] [表1]

|         | Fe(ppm) | Al(ppm) | Ca(ppm) |
|---------|---------|---------|---------|
| 坩堝底面近傍  | <0.1    | <0.1    | <0.1    |
| 厚さ方向中央部 | <0.1    | <0.1    | <0.1    |
| 上面近傍    | 0.3     | 0.2     | <0.1    |

[0048] 比較例 1

溶湯シリコンを凝固させる時に、電子ビームの照射幅（面）を、水冷銅ハースの一方の側面から他方の側面に向けて徐々に狭めて溶湯シリコンを凝固させたこと意外は、実施例1と同様にして金属シリコンの凝固精製を行なった。この際、水冷銅ハースの横方向（幅方向または長さ方向）における溶湯シリコンの凝固速度が実施例1と同じ $2\text{ mm/min}$ となるように、電子ビームの照射面を狭めた。

次いで、水冷銅ハースに残ったシリコンインゴットの凝固開始点近傍と、凝固方向長さ中央部近傍と、凝固終了点近傍と、からサンプルを採取し、各不純物濃度を測定した。測定結果を、以下の表2に示す。

[0049]

[表2]

|        | Fe(ppm) | Al(ppm) | Ca(ppm) |
|--------|---------|---------|---------|
| 凝固開始近傍 | <0.1    | <0.1    | <0.1    |
| 中央部    | 0.4     | 0.2     | <0.1    |
| 凝固終了近傍 | 2.5     | 0.8     | <0.1    |

[0050] 比較例 1 の凝固開始点近傍から採取したサンプルの不純物濃度は、実施例 1 で採取した各サンプルと比べて遜色がなかった。一方、比較例 1 のインゴットの中央部と凝固終了部近傍とから採取したサンプルでは、Fe と Al の濃度が、実施例 1 で採取した各サンプルよりも高くなっていた。さらに、実施例 1 の精製時間が 20 分程度であったのに対し、比較例 1 の精製時間が 80 分と 4 倍の時間がかかり、精製コストが高くなった。

[0051] 実施例 2

まず、深さ寸法 D = 80 mm、幅および長さ寸法 200 mm 角の水冷銅ハース内に、実施例 1 より不純物濃度が高い金属シリコン材料を、実施例 1 と同様に溶湯深さが 50 mm となるように装填した。本実施例で用いた金属シリコン材料は、不純物として 620 ppm の Fe と、360 ppm の Al と、24 ppm の Ca とを含有する。

次に、実施例 1 と同様にして、電子ビームにて金属シリコン材料を完全に溶解した後、この電子ビームの出力を徐々に弱めて、溶湯シリコンを凝固させた。本実施例では、溶湯シリコンの凝固速度が 1 mm/min となるように、電子ビームの出力を徐々に弱めた。そして、溶湯シリコンの溶湯部が全体の 3 割になったところで、水冷銅ハースを傾倒し、溶湯部を鑄造した。

次いで、水冷銅ハースに残ったシリコンインゴットから実施例 1 と同様にしてサンプルをそれぞれ採取し、各不純物濃度を測定した。その結果を、以下の表 3 に示す。

[0052]

[表3]

|         | Fe(ppm) | Al(ppm) | Ca(ppm) |
|---------|---------|---------|---------|
| 坩堝底面近傍  | <0.1    | <0.1    | <0.1    |
| 厚さ方向中央部 | <0.1    | <0.1    | <0.1    |
| 上面近傍    | 0.5     | 0.3     | <0.1    |

## [0053] 比較例 2

溶湯シリコンを凝固させる時に、電子ビームの照射幅（面）を、水冷銅ハースの一方の側面から他方の側面に向けて徐々に狭めて、溶湯シリコンを凝固させたこと以外は、実施例 2 と同様にして金属シリコンの凝固精製を行なった。この際、水冷銅ハースの横方向（幅方向または長さ方向）における溶湯シリコンの凝固速度が、実施例 2 と同じ  $1\text{ mm/min}$  となるように、電子ビームの照射面を狭めた。

次いで、水冷銅ハースに残ったシリコンインゴットの凝固開始点近傍と、凝固方向長さ中央部近傍と、凝固終了点近傍と、からサンプルをそれぞれ採取し、各不純物濃度を測定した。その結果を、以下の表 4 に示す。

## [0054] [表4]

|        | Fe   | Al   | Ca   |
|--------|------|------|------|
| 凝固開始近傍 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 中央部    | 1.4  | 0.7  | <0.1 |
| 凝固終了近傍 | 22.6 | 3.2  | 0.8  |

[0055] 比較例 2 の凝固開始点近傍から採取したサンプルの不純物濃度は、実施例 2 で採取した各サンプルと比べて、遜色がなかった。一方、比較例 2 のインゴットの中央部から採取したサンプルでは、Fe 及び Al の濃度が、実施例 2 の各サンプルよりも高くなっていた。また、インゴットの凝固終了部近傍から採取したサンプルでは、Fe、Al、及び Ca の濃度全てが、実施例 2 の各サンプルよりも高くなっていた。さらに、実施例 2 の精製時間が 35 分程度であったのに対し、比較例 2 の精製時間が 140 分と 4 倍の時間がかか

り、精製コストが高くなった。

[0056] 比較例 3

水冷銅ハースに代えて黒鉛坩堝を用いたこと、及び金属シリコンの溶湯部が全体の 3 割になったところで黒鉛坩堝を傾倒し、溶湯部を鑄造したこと以外は、実施例 1 と同様にして金属シリコンを精製した。

次いで、黒鉛坩堝内に残ったシリコンインゴットから実施例 1, 2 と同様にしてサンプルをそれぞれ採取し、各不純物濃度を測定した。その結果を、以下の表 5 に示す。

[0057] [表5]

|         | Fe   | Al   | Ca   |
|---------|------|------|------|
| 坩堝底面近傍  | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 厚さ方向中央部 | 1.5  | 1.2  | 0.3  |
| 上面近傍    | 38   | 12   | 0.6  |

[0058] 上記表 5 より、黒鉛坩堝（黒鉛ハース）を用いた場合、得られたシリコンインゴットの上面近傍及び厚さ方向中央部から採取したサンプルでは、明らかに不純物濃度が高くなっていた。また、精製歩留まりも低下していた。これは、黒鉛坩堝では、その底面での抜熱が悪いため、凝固界面近傍の液相の、凝固界面に垂直な方向における温度勾配が小さく、この凝固界面近傍で組成的過冷を起こしやすいためと考えられる。従って、本発明の金属の凝固精製方法で用いる水冷坩堝としては、水冷銅ハースを使用することが望ましい。

### 産業上の利用可能性

[0059] 本発明の金属の凝固精製方法は、太陽電池材料に適したシリコンや、金属、半導体材料を短時間で高純度に凝固精製できる。

### 符号の説明

[0060] 10 水冷坩堝（水冷銅ハース）

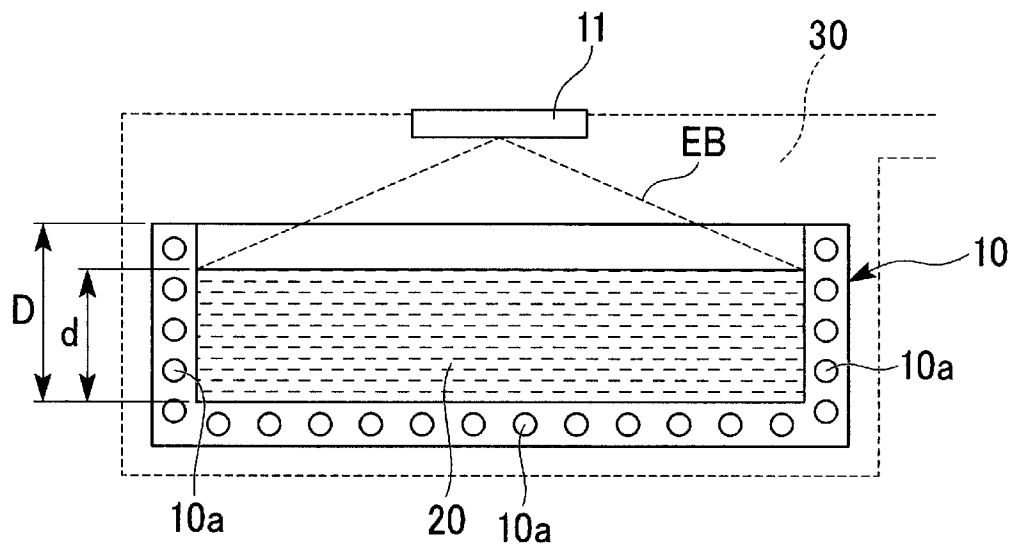
10a 水路

- 1 1 電子ビーム照射装置
- 2 0 液相シリコン（溶湯シリコン）
- 2 0 a, 2 0 d 固相部（凝固部）
- 2 0 b, 2 0 e 液相部（溶湯部）
- 2 0 c, 2 0 f 凝固界面
- 3 0 高真空雰囲気
- E B 電子ビーム

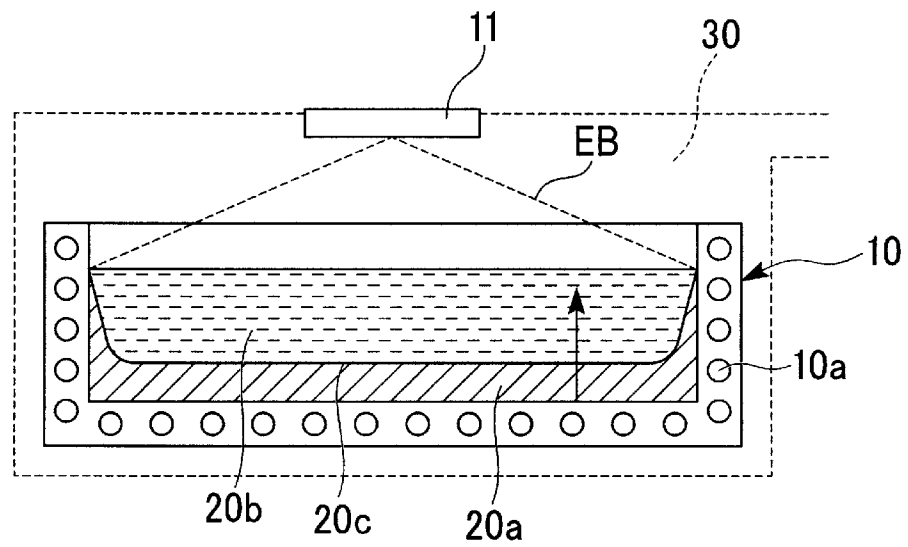
## 請求の範囲

- [請求項1] 金属からなる母材に電子ビームを照射して溶解したあと、この溶解された母材を凝固させることによって前記母材を精製する金属の精製方法であって、
- 高真空雰囲気中に配置された水冷坩堝中に装填された前記母材の表面の全域に亘って前記電子ビームを照射して、前記母材を全て溶解する工程と；
- 前記溶解された母材に対して前記電子ビームを照射した状態を保ちつつ、前記電子ビームの出力を徐々に弱めることで、前記溶解された母材の溶湯底部から前記電子ビーム照射側の溶湯表部に向けて前記溶解された前記母材を徐々に凝固させる工程と；
- 前記溶解された母材の凝固を所定の割合まで進めた後、未凝固の溶湯部を除去する工程と；
- を含むことを特徴とする金属の精製方法。
- [請求項2] 前記溶解された母材の溶湯深さが20mm～50mmであり；
- 前記母材を溶解する際の前記電子ビームの照射密度が1000kW/m<sup>2</sup>～3000kW/m<sup>2</sup>である；
- ことを特徴とする請求項1に記載の金属の精製方法。
- [請求項3] 前記水冷坩堝の幅寸法と長さ寸法の中で小さい方の寸法が、前記溶解された母材の深さの4倍以上である
- ことを特徴とする請求項1に記載の金属の精製方法。
- [請求項4] 前記母材としてシリコン材料を用いる
- ことを特徴とする請求項1に記載の金属の精製方法。

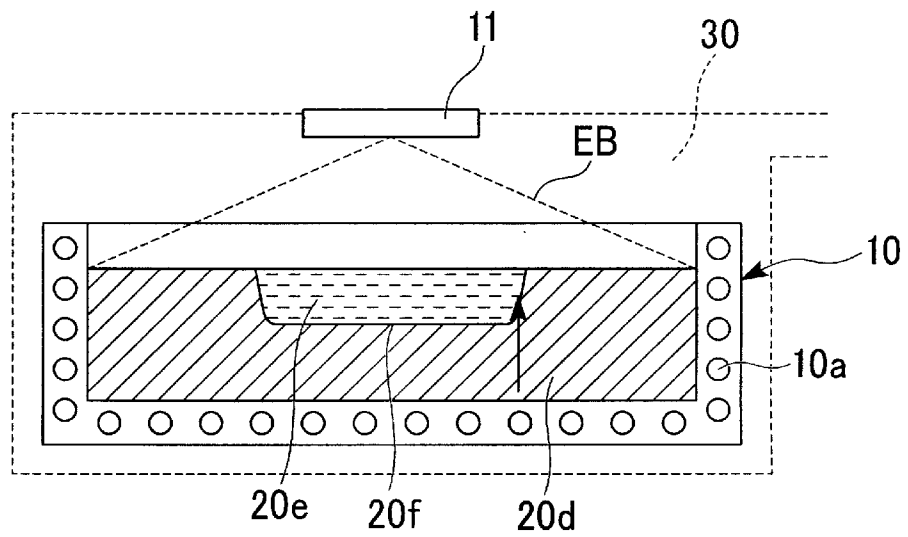
[図1A]



[図1B]



[図1C]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/003629

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B9/22(2006.01)i, B22D25/04(2006.01)i, B22D27/02(2006.01)i, B22D27/04(2006.01)i, C01B33/037(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B1/00-61/00, B22D25/04, B22D27/02, B22D27/04, C01B33/037

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2009 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2009 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2009 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 3-20422 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.),<br>29 January, 1991 (29.01.91),<br>Claims; Prior Art; examples; Fig. 1<br>(Family: none) | 1-4                   |
| Y         | JP 61-232295 A (Osaka Titanium Co., Ltd.),<br>16 October, 1986 (16.10.86),<br>Claims; examples; Fig. 1<br>(Family: none)              | 1-4                   |
| A         | JP 11-209195 A (Kawasaki Steel Corp.),<br>03 August, 1999 (03.08.99),<br>Full text<br>(Family: none)                                  | 1-4                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 September, 2009 (01.09.09)

Date of mailing of the international search report  
15 September, 2009 (15.09.09)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/003629

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2006-206951 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),<br>10 August, 2006 (10.08.06),<br>Full text<br>(Family: none)                        | 1-4                   |
| A         | JP 2000-129372 A (Dowa Mining Co., Ltd.),<br>09 May, 2000 (09.05.00),<br>Full text<br>& US 2002/0162419 A1 & EP 1099770 A1<br>& WO 2000/026422 A1 | 1-4                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22B9/22(2006.01)i, B22D25/04(2006.01)i, B22D27/02(2006.01)i, B22D27/04(2006.01)i,  
C01B33/037(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22B1/00-61/00, B22D25/04, B22D27/02, B22D27/04, C01B33/037

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 0 9 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 0 9 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 0 9 年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                     | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 3-20422 A（日本板硝子株式会社）1991.01.29,<br>特許請求の範囲、[従来技術]、実施例、第1図（ファミリーなし） | 1 - 4          |
| Y               | JP 61-232295 A（大阪チタニウム製造株式会社）1986.10.16,<br>特許請求の範囲、実施例、第1図（ファミリーなし）  | 1 - 4          |
| A               | JP 11-209195 A（川崎製鉄株式会社）1999.08.03,<br>全文（ファミリーなし）                    | 1 - 4          |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河野 一夫

4 K

9 8 3 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                        |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                      | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2006-206951 A (松下電器産業株式会社) 2006.08.10,<br>全文 (ファミリーなし)                                              | 1 - 4          |
| A                     | JP 2000-129372 A (同和鉱業株式会社) 2000.05.09,<br>全文 & US 2002/0162419 A1 & EP 1099770 A1 & WO 2000/026422 A1 | 1 - 4          |