

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-225729

(P2005-225729A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO1B 33/113	CO1B 33/113	4D076
BO1D 7/02	BO1D 7/02	4G072
CO1B 33/027	CO1B 33/027	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-37032 (P2004-37032)	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成16年2月13日 (2004.2.13)	(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄
		(74) 代理人	100102912 弁理士 野上 敦
		(74) 代理人	100110995 弁理士 奈良 泰男
		(74) 代理人	100111464 弁理士 齋藤 悦子
		(74) 代理人	100114649 弁理士 宇谷 勝幸
		(74) 代理人	100124615 弁理士 藤井 敏史

最終頁に続く

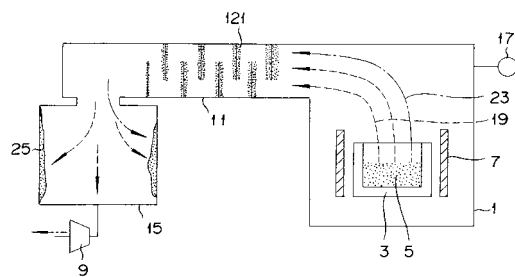
(54) 【発明の名称】 SiO<sub>2</sub>の精製装置、かかる装置を用いる SiO<sub>2</sub>の精製方法及び高純度シリコンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 P濃度の高いSiO<sub>2</sub>原料からP濃度の低いSiO<sub>2</sub>を精製するとともに、かかる精製SiO<sub>2</sub>を用いて高純度Siを製造する。

【解決手段】 SiO<sub>2</sub>発生器と、第1のSiO<sub>2</sub>凝縮器と、排気ポンプとを含むSiO<sub>2</sub>精製装置において、該第1のSiO<sub>2</sub>凝縮器と該排気ポンプとの間に第2のSiO<sub>2</sub>凝縮器を配置してなることを特徴とする精製装置、かかる装置を用いる精製方法、精製SiO<sub>2</sub>を用いる高純度Siの製造方法。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

SiO発生器と、第1のSiO凝縮器と、排気ポンプとを含むSiO精製装置において、該第1のSiO凝縮器と該排気ポンプとの間に第2のSiO凝縮器を配置してなることを特徴とする精製装置。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の精製装置を用いることを特徴とするSiOの精製方法。

## 【請求項 3】

前記第2のSiO凝縮器に、SiO発生速度の0.1%以上の割合でSiOガスを流入させる請求項 2 記載の方法。

10

## 【請求項 4】

前記第2の凝縮器内部のガス温度を前記第1の凝縮器内部のガス温度より低く設定する請求項 2 または請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記第2の凝縮器の凝縮面温度を100以下とする請求項 2 ~ 4 のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 6】

請求項 2 ~ 5 のいずれか1項に記載の精製SiOを用いることを特徴とする高純度Siの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、SiOの精製装置、かかる装置を用いるSiOの精製方法及び高純度シリコンの製造方法に関し、さらに詳細には太陽電池に使用可能な高純度シリコンの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

太陽電池基板に使用されるSiは、99.9999%以上レベルという極めて高純度のものが要求される（このレベルの純度のSiを以下「高純度Si」と呼び、これより低い純度のものを「低純度Si」と以下、呼ぶことにする）。特に、電池性能に悪影響を与える、Si中の不純物元素は、太陽光による発電の起電力を大幅に減少させるn型不純物元素またはp型不純物元素と呼ばれるリン、ヒ素、アンチモン、ボロン、ガリウム、インジウム、並びに、電気抵抗を低めて素子の絶縁性を阻害したり、電池内で発生した電荷の移動を阻害したりするその他の金属元素、例えば、鉄、アルミ、ニッケル、チタン等である。高純度Siは、従来、シーメンス法（特許文献1等）により製造されてきた。この方法は、純度97%程度の金属シリコン原料を一旦、塩化した後、精製・還元して99.999999%以上の高純度シリコンを得るものであり、反応に多大のエネルギーを消費するため原理的に製造費は高価になることが避けられない。

30

## 【0003】

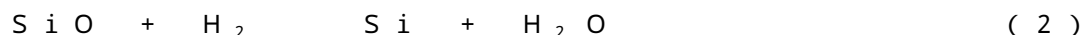
そこで、金属Si等から一旦、一酸化珪素（SiO）を經由して高純度Siを製造する方法が提案されている。例えば、特許文献2では、高温下で次の反応によりSiOから高純度Siを得る方法が示されている。

40

## 【0004】



また、特許文献3では、

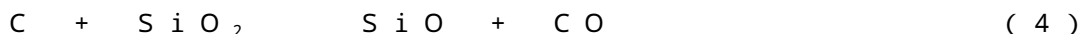


なる反応でSiOからSiの得られることを示している。

また、SiOを得る方法としては、例えば、特許文献4に示されるように、次の2つの反応による手法が知られている。

## 【0005】

50



これは、高温低圧下で発生する大きな吸熱反応である。この方法は、 $\text{SiO}_2$  粉末と金属珪素粉末との混合物を減圧処理するための炉と、 $\text{SiO}$  粉末を回収するための回収装置と、炉と回収装置との間を接続する気密の搬送路からなる装置によって実施される。

【0006】

また、 $\text{SiO}$ を得るための別の方法として、特許文献5では、プラズマジェットにより蒸気化された $\text{Si}$ を用いて、

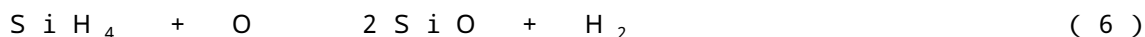


なる反応により、 $\text{SiO}$ 微粉末を得ることが開示されている。

10

【0007】

さらに、 $\text{SiO}$ を得るための別の方法として、特許文献6では、例えば、シラン( $\text{SiH}_4$ )ガスを水素ガス雰囲気下で燃焼させることにより、



なる反応により、 $\text{SiO}$ 微粉末を得ることが開示されている。

【0008】

これら、 $\text{SiO}$ を微粉末で得る製造方法においては、微粉のハンドリング、製造時の安全対策( $\text{SiO}$ 微粉は、常温空気と触れると爆発する)の点で、バルク状で $\text{SiO}$ を得る製造方法に比べて製造費が上昇する。従って、高純度 $\text{Si}$ 製造原料として、 $\text{SiO}$ を微粉で得る方法は、不利である。

20

【0009】

$\text{SiO}$ から $\text{Si}$ を製造する従来技術においては最終的な $\text{Si}$ 純度は、原材料である $\text{SiO}$ 純度に依存する。しかし、従来技術においては、最終的な $\text{Si}$ 製品中の不純物は多くの元素について良く調査されているにもかかわらず、 $\text{SiO}$ 中不純物への関心は低く、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{P}$ 等の少数の成分のみしか調査、開示されてこなかった。この結果、成分ばらつきの大きな $\text{SiO}$ を原材料として高純度 $\text{Si}$ を製造していたため、最終的な $\text{Si}$ 製品の電池特性が安定せずに製品歩留が低く、安価な製造が困難であった。ここで、極めて高純度の原料、例えば、半導体用ポリ $\text{Si}$ を用いて、(3)式の反応を行い、 $\text{SiO}$ を生成させればこのような問題を回避できる可能性は存在するが、このような製法で得られた $\text{SiO}$ の成分ばらつきについて開示された知見は未だ存在しない。また、安価、大量に生産すること

30

【0010】

他方、太陽電池基板用以外の $\text{SiO}$ 製造、例えば、 $\text{SiO}$ 蒸着膜の製造においては、 $\text{SiO}$ が最終製品であることもあり、最適な $\text{SiO}$ 成分が調査、開示されている。例えば、特許文献7においては、食品や医薬品の包装用 $\text{SiO}$ 膜として、 $\text{SiO}$ 中の不純物元素 $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Pb}$ の合計量について範囲を規定している。しかしながら、この成分系のものを太陽電池基板用 $\text{Si}$ 原料用 $\text{SiO}$ として直接用いると電池性能を著しくばらつかせる結果となる。これは、当該技術においては電池特性に大きな影響を与えるボロン等のp型不純物の成分

40

範囲に対して何らの規定もされておらず、また、電池性能に対して特に悪影響の高い特定の元素、例えば、 $\text{P}$ が10ppmのオーダーという太陽電池基板用として許容できないレベルで $\text{SiO}$ 中に含まれていたとしても、他の元素成分値との合計量が基準値(50ppm)以下であれば特許文献7の基準を満たしてしまうからである。

【特許文献1】特公昭35-2982号公報

【特許文献2】WO99/33749号公報

【特許文献3】米国特許3010797号公報

【特許文献4】特公平4-81524号公報

【特許文献5】特開昭60-215514号公報

【特許文献6】特開昭62-123009号公報

50

【特許文献7】特開2002-194535号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

SiOからSiを製造する従来技術においては最終的なSi純度は、原材料であるSiO純度に依存する。しかし、従来技術においては、最終的なSi製品中の不純物は多くの元素について良く調査されているにもかかわらず、SiO中の不純物への関心は低く、Fe、Al、P等の少数の成分のみしか調査、開示されてこなかった。この結果、成分ばらつきの大きなSiOを原材料として高純度Siを製造していたため、最終的なSi製品の電池特性が安定せずに製品歩留が低く、安価な製造が困難であった。ここで、極めて高純度の原料、例えば、半導体用ポリSiを用いて、(3)式の反応を行い、SiOを生成させればこの様な問題を回避できる可能性は存在するが、この様な製法で得られたSiOの成分ばらつきについて開示された知見は未だ存在しない。また、安価、大量に生産することの求められる太陽電池基板用Siに対して、高価な半導体用ポリSiを用いて製造されたSiOを使用することはそもそも本末転倒であり、現実的ではない。

10

【0012】

また、SiOの回収装置から排出される凝縮性物質を効率的に回収することが求められている。

【0013】

高純度Si製造上、不純物元素の中で特に問題となるのはPである。これは、次の3つの理由によるものである。第1に、Pは微量でも電池特性に大きな悪影響を与える。第2に、安価、大量に入手可能な原料、例えば金属Si中には大量のPが含まれている。第3に、多くの不純物元素に有効と一般的にいわれる凝固精製がPに対してはほとんど効果がなく、Si中から容易に除去できないからである。

20

【0014】

したがって、高濃度のPを含有するSiOを原料に(1)式の反応でSiを製造した場合、特段のP除去作用がないため、Si中にもPが高濃度で残留する。このため、製造されたSiそのままでは太陽電池基板用の材料として適用することはできない、という問題が存在した。

【0015】

そこで、本発明の目的は、P濃度の高いSiO原料からP濃度の低いSiOを精製するための装置及びかかる装置を用いる精製方法を提供することにある。

30

【0016】

また、本発明の目的は、かかる精製SiOを用いる高純度Siの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、SiO発生器と、第1のSiO凝縮器と、排気ポンプとを含むSiO精製装置において、該第1のSiO凝縮器と該排気ポンプとの間に第2のSiO凝縮器を配置してなることを特徴とする精製装置、に関する。

40

【0018】

また、本発明は、上記の精製装置を用いることを特徴とするSiOの精製方法、に関する。

【0019】

前記第2のSiO凝縮器に、SiO発生速度の0.1%以上の割合でSiOガスを流入させる方法が好ましい。

【0020】

前記第2の凝縮器内部のガス温度を前記第1の凝縮器内部のガス温度より低く設定する方法が好ましい。

【0021】

50

前記第2の凝縮器の凝縮面温度を100以下とする方法が好ましい。

【0022】

さらに、本発明は、前記の方法で得られた精製SiOを用いることを特徴とする高純度Siの製造方法、に関する。

【発明の効果】

【0023】

本発明のSiO精製装置及びかかる精製装置を用いる精製方法によれば、SiO精製時の原料歩留まりが大幅に向上するとともに、より小容量の真空ポンプを具備すればよく、さらに真空ポンプの修理頻度も大幅に減少させることができる。

【0024】

本発明の高純度Si製造方法によれば、上記で得られた精製SiOを原料として用いることにより容易に高純度Siを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、SiOの精製とSiの製造方法に分けて説明する。なお、本明細書において、SiOガスが凝縮器において固化する現象を凝縮と称する。

【0026】

(SiOの精製)

本発明のSiO精製装置について図面に基づいて説明する。図1はSiO精製装置の一例を示す概略図面である。図1において、反応容器1内のるつぼ3内に予め設置されたSi粒-SiO<sub>2</sub>粒混合原料5は、るつぼ3周囲に配置された加熱装置7によって加熱される。また、真空ポンプ9により反応容器1、第1の凝縮器11及び第2の凝縮器15内は低圧に維持され、圧力計17によって監視される。原料温度が十分に上昇すると(3)式反応によってSiOガス19が生成し、第1の凝縮器11に流入する。第1の凝縮器11の外壁は冷却され、その結果、SiOが板面に凝固付着してSiO固体21を形成する。第1の凝縮器11内の流路は充分長く設定され、大部分のSiOを凝縮物として回収する。第1の凝縮器11の後には第2の凝縮器15が接続されている。さらに、第2の凝縮器15の後部または後方に真空ポンプ9が設けられている。第2の凝縮器15では第1の凝縮器11を通過させたSiOを凝縮させて回収するとともに、SiOの原料中に大量に含まれていたP等の低沸点物質の不純物蒸気23が第2の凝縮器15に付着物25として付着する。

【0027】

ここで、SiO発生器または反応容器は、SiとSiO<sub>2</sub>との混合物からSiOガスを発生させる装置であれば、特に制限されることなく用いることができる。この様な装置として、例えば、るつぼ、るつぼの周りに設けられたるつぼの加熱装置を内部に備える反応容器が挙げられる。該るつぼ、加熱装置は、従来公知の装置を用いる。該反応容器は、発生したSiOガスを外部に漏洩させることなく、次の凝縮器に導く。したがって、その形状は、正面図において、通常、180度回転したL字状である。該反応容器は、Si粒とSiO<sub>2</sub>粒との混合物を加熱することによってSiOガスを発生させ、次の凝縮器に導くことから、SiOガスを内壁に凝縮させない温度、例えば1100を超える温度、好ましくは1100を超えて2000以下の範囲に維持することが望ましい。

【0028】

第1の凝縮器は、SiOガスを凝縮付着させてSiO固体として回収できれば何ら制限はない。通常、SiOガスの流路に複数の板または邪魔板を、板面をガス流方向に向けて、流路を形成する対面から交互に所定間隔で設け、ガス流がジグザグとなるように構成された、ガスの通過可能な容器、または中が空の容器が挙げられる。該間隔は、通常、一定であり、また、回収効率を上げるため、SiO密度の高いSiOガス上流側を短く、下流側を長くしてもよい。該凝縮器は、SiOガスを凝縮できればその温度は特に制限はされないが、第1の凝縮器を冷却することによって効果的にSiOガスを凝縮させることができる。SiOガスを回収することを目的とすることから、SiOガスを凝縮させることが

10

20

30

40

50

できる温度、例えば、1100 以下、好ましくは1100 ~ 100 の範囲であることが望ましい。

#### 【0029】

第2の凝縮器は、第1の凝縮器と同じ形式のものでよいが、目的とするSiOの大部分をすでに回収した後のガスから、凝縮性物質を凝縮させるので、相違していてもよい。例えば、第1の凝縮器が、前記のように、ガス流がジグザグとなるように構成された容器を用いた場合、第2の凝縮器としては中が空の容器を用いる。同様に、第1及び第2の凝縮器として、同じ中が空の容器を用い、第1の凝縮器は空冷し、第2の凝縮器は水冷する方法を採用してもよい。第2の凝縮器は、未回収のSiOガス及び不純物Pなどを凝縮できればその温度は特に制限はされないが、第2の凝縮器を冷却することによって効果的にSiOガスなどを凝縮させることが好ましい。SiOガスなどを凝縮させることを目的とすることから、SiOガスを凝縮させることができ、かつ、不純物Pなどを凝縮させることができる温度、例えば、100 未満、好ましくは100 未満 ~ 50 の範囲、さらに好ましくは100 未満 ~ 常温であることが望ましい。このような凝縮器の組合せを採用することにより、真空ポンプに過負荷をかけることなく、SiO、不純物であるPなどの凝縮性物質を凝縮させられる。

10

#### 【0030】

真空ポンプは、反応器、第1及び第2の凝縮器の内部を減圧状態に維持できれば、特に制限なく、従来公知のポンプを用いることができる。

#### 【0031】

ここで、凝縮器を第1、第2の二つに分ける理由について説明する。SiO精製において、反応容器からSiOガスが発生する際に、同時に、原料中に含まれていたPも大量の蒸気として放出される。P蒸気は、SiOガスとともに凝縮器に流入する。凝縮器内では、SiOが凝縮して固体面を形成するが、このSiO固体面は、P蒸気を効率的に吸着する性質を持つ。このため、発生SiOガスの全量を凝縮させて回収した場合、SiO固体中のPの平均濃度は、原料Si並みに高濃度になるため、品質上、問題である。さらに、下流で凝縮したSiOほど、SiO中のP濃度が高い。これらの現象は本発明者が見出したものである。したがって、凝縮器下流のSiOガスを凝縮させずに凝縮器外に排出すれば、凝縮器内で凝縮したSiOガス中のP濃度は、発生したSiOの全量を凝縮させた場合の平均P濃度に比べて、大きく低減させることができる。

20

30

#### 【0032】

このような作業を行う際、凝縮器下流のSiOガスを、そのまま真空ポンプを通して系外に排気を行うと、次のような問題点が発生する。第1に、この作業を行うためには、大容量の真空ポンプを具備する必要があり、設備費が余計にかかることである。これは、SiOガスを全量凝縮器内で凝縮させる場合には、真空ポンプにより少量の非凝縮性発生ガスのみを系外に排出させればよかったのに対し、SiOガスの一部を排気する場合には、例えば、発生SiOガス量の数%という大量の排気を行わなければならないからである。第2に、真空ポンプのメンテナンスの負荷が増大することである。これは、真空ポンプの流路及び羽根の表面は、回転機械であるため、高温に維持することが材質的に難しい(高温に維持しようとする、高価なポンプ材料を使用しなければならず、現実的ではない)。このため、SiOガスが低温の真空ポンプ壁面を通過する際、SiOガスの一部が真空ポンプ内で凝縮し、真空ポンプ壁面に付着する。その結果、一定時間以上の作業を続けると、SiO凝縮物によって真空ポンプの羽根が回転できなくなるか、真空ポンプ流路が閉塞する現象が発生し、作業の継続が困難になるため、定期的に真空ポンプを交換し、整備しなければならないからである。

40

#### 【0033】

これらの問題点は、単一の凝縮器内でSiOガスを全量凝縮させて、凝縮SiOの中から高純度の部位のみを回収すれば、一見解決できるように思われる。しかし、凝縮器内の温度、圧力分布、並びに、凝縮器内部でのSiO凝縮速度分布は、作業中に刻々と変化する。これは、凝縮器内部ではSiO凝縮物が凝縮器壁面で絶えず成長を続けること、並

50

びに、SiO発生器側の運転条件も作業中にしばしば変動することが原因である。したがって、最終的に得られるSiO固体の内、どの部位のSiOのみを回収すれば品質上問題ないかについて、厳格に判断するのは現実的に困難である。敢えて、このような作業を選択した場合には、品質上の安全を見込んで、凝縮したSiO固体の内、数十%といった大きな割合の部位を廃棄することが必要であり、大きな歩留まり低下は避けられない。

#### 【0034】

そこで、本発明では、凝縮器を第1、第2と二つに分け、それぞれを全く異なる作業条件にすることにより、第1の凝縮器においては、純度のより高いSiOを凝縮、回収するとともに、第2の凝縮器においては、残りの低純度のSiOガスを全量凝縮させる。ここで、各凝縮器の作業条件の設定方法の考え方について説明する。

10

#### 【0035】

本発明において、2つの凝縮器間で作業条件を大きく異ならせることは容易である。ここで、例えば、第1の凝縮器で、常に一定量以上のSiOガスを凝縮させずに、第2の凝縮器に送ることが可能なように、高温の作業条件、例えば、500とし、あわせて、第2の凝縮器を常温近傍の低温の作業条件に維持する。あるいは、第1と第2の凝縮器間に流量調整弁を設置し、第1の凝縮器内に設置した圧力計の指示値が常に一定値になるように、この流量調整弁を操作することにより、第1の凝縮器で、常に一定量以上のSiOガスを凝縮させずに、第2の凝縮器に送ることを実現してもよい。このような条件とすることにより、常に一定量以上のより低純度のSiOを第2の凝縮器のみに凝縮させることができ、かつ、SiOガスの残留しない、比較的少量の非凝縮性ガスのみを真空ポンプを通じて排気することができるのである。その結果、単一の凝縮器を用いてSiOを製造する場合のような、大きな歩留まり落ちを回避でき、かつ、真空ポンプの容量を低く抑えることができ、さらに、真空ポンプのメンテナンス負荷を低減することができる。このように、凝縮器内で流れの長手方向に温度、圧力などの作業条件を急変させることは、本発明では容易であるが、凝縮器が1つしかない場合には困難である。

20

#### 【0036】

次に、SiOの精製方法について説明する。SiOの精製方法としては、SiとSiO<sub>2</sub>の混合原料からSiOを得る方法であれば、特に制限することなく適用できる。

#### 【0037】

反応容器内で不純物を1ppm以上含むシリコンと、二酸化珪素を主成分とする固体材料の混合物を積層してから、1400以上1800以下の温度範囲で3000Pa以下の両物質間の接触面における反応によって一酸化珪素ガスを生成させ、さらにこのガスを冷却して一部の一酸化珪素を固化した後に第1の凝縮器で回収するとともに、その他の一酸化珪素を第2の凝縮器で凝縮させる方法。

30

#### 【0038】

SiO精製方法では、図1に記載の装置を用い、SiとSiO<sub>2</sub>との混合物を原料として、SiOガスを発生させる。SiとSiO<sub>2</sub>とは、従来から用いられているSi金属粒とけい砂を用いることができる。例えば、Si金属としては、Pが40ppm、Bが9ppm、Feが1500ppm、その他の金属成分が500ppmであり、高純度けい砂中の不純物は、Pが0.3ppm、Bが0.5ppm、Feが400ppm、その他の金属が100ppm程度のものが挙げられる。

40

#### 【0039】

SiとSiO<sub>2</sub>との混合物を原料としてるつばに投入し、反応容器内をAr, He, CO<sub>2</sub>ガスなどの不活性ガスで置換する。

#### 【0040】

該るつば周囲に設けられた加熱装置、例えば抵抗ヒータによって、原料を加熱するとともに、真空ポンプを作動させて反応容器内を所定の減圧度に維持する。

#### 【0041】

原料を十分に溶解し、例えば1700まで加熱するとともに、第2の凝縮器後部に設けられた真空ポンプを作動させて反応容器内を所定圧力、例えば10Paとする。原料温

50

度が所定温度、例えば1410を超えた時点でSiOガスの発生量が急激に増大するとともに、反応容器内圧力も急激に増大する点に注意が必要である。

#### 【0042】

発生したSiOガスは、外部を空気などの冷媒で冷却した、中が空の第1の凝縮器で凝縮させ、固体SiO膜を形成させる。第1の凝縮器の作業温度の望ましい範囲について説明する。第1凝縮器は、SiOを回収する目的から、SiO凝縮面にSiOが凝縮可能な温度、例えば、1100以下にする必要がある。また、本発明者の調査の結果、第1凝縮器の凝縮面温度は、第2凝縮器凝縮面温度よりも高温でなければ、好適な作業ができないことが判明した。すなわち、第2凝縮器の凝縮面温度の方が第1凝縮器の凝縮面温度よりも高く、かつ、SiOガス発生圧力が低い場合には、第1凝縮器内で発生SiOガスが全量凝縮してしまう問題が発生し、一方、SiOガス発生圧力が高い場合には、第2凝縮器内でSiOガスを全量凝縮させることができない問題が発生する。また、第2凝縮器の凝縮面温度が100以下の場合、第2凝縮器に流入したSiOが、容易に凝縮することを本発明者は見出した。この結果から、第2凝縮器凝縮面の好適な温度範囲は100以下であり、第2凝縮器の凝縮面温度は100程度になる場合がある。このため、凝縮器外部から冷却される第1および第2凝縮器では、凝縮器内部のガス温度は、凝縮面温度よりも一般に高温となるので、第2凝縮器の凝縮面温度よりも高温にするためには、第1凝縮器内における流出直前のガス温度は、少なくとも100超は必要であり、このガス温度条件を守るために、第1凝縮器内のガスを冷却する第1凝縮器凝縮面も最低限この温度でなければならない。つまり、第1凝縮器の凝縮面温度は、100を超える必要がある。また、凝縮面温度が500未満の場合、SiO固体面へのP蒸気の吸着性が高まることを、本発明者は見出した。このため、凝縮面温度が500未満のときに所要純度のSiOを得るためには、より多くのSiOガスを第2凝縮器で凝縮させる必要がある(すなわち、歩留まりが低下する)ことを、本発明者は見出した。したがって、第1凝縮器の凝縮面温度の、より望ましい条件は、500~1100の範囲である。このとき、第1の凝縮器内の圧力を所定値、例えば400Paに維持する。SiOガスの第1の凝縮器内の滞留時間は、SiOが十分に付着する時間であれば特に制限はされない。

#### 【0043】

第2の凝縮器は、水冷式の中が空の容器である。ここで、第2の凝縮器に、通常、SiOの発生速度の0.1%以上、好ましくは0.1~50%の範囲の質量割合でSiOガスを流入させることが望ましい。ここで、この作業条件の限界値の根拠について説明する。まず、第2の凝縮器に流入させるSiOガスのSiO発生速度に対する質量割合の下限について述べる。本発明者の調査により、SiO発生速度の0.1%(質量割合)未満のガスを第2の凝縮器に流入させた場合、これらのガスの内、多くの割合が第2の凝縮器内で凝縮することなく、真空ポンプに流入し、真空ポンプ壁面に凝縮した。この現象が発生した理由は次の通りである。第2の凝縮器内温度は、一般的に低温に設定されているため、第2の凝縮器内に流入したSiOガスは、急冷され、気相中に均一核生成による微粒子が大量に発生する。この微粒子発生によるSiOの凝縮速度は、一般に凝縮器壁面上でSiOが凝縮する速度に比べて、同程度又はそれ以上であるので、SiOガスのほぼ全量が第2の凝縮器内で凝縮できる。気相中で生成したSiO微粒子は、その後、SiO固体の成長した凝縮器壁面上に付着するか、真空ポンプを通じて、系外に排気される。この際、真空ポンプ壁面上にSiO凝縮物が存在しなければ、真空ポンプ中を通るSiO微粒子は、真空ポンプ壁面上に吸着されることはなく、真空ポンプの運転を阻害することはない。しかし、第2の凝縮器内でのSiOガス分圧が極端に低い場合、気相中でのSiO微粒子生成は著しく阻害される。このため、未凝縮のSiOガスが真空ポンプ中に流入することにより、真空ポンプ壁面上でSiO凝縮が発生、成長して、真空ポンプの運転を阻害するからである。したがって、第2の凝縮器に流入させるSiOガスのSiO発生速度に対する質量割合は、少なくとも0.1%である必要がある。

#### 【0044】

次に、第1の凝縮器から回収されるSiO固体中のP濃度の観点から、第2の凝縮器に

流入させるSiO<sub>2</sub>ガスのSiO<sub>2</sub>発生速度に対する質量割合は、少なくとも1%であることが好ましいことを本発明者は見出した。これは、第1の凝縮器から排気するSiO<sub>2</sub>が1%未満の場合、第1の凝縮器で回収されるSiO<sub>2</sub>固体中のP濃度が、この質量割合以上で排気したものに比べて、明確に劣るからである。

【0045】

次に、第2の凝縮器に流入させるSiO<sub>2</sub>ガスのSiO<sub>2</sub>発生速度に対する質量割合の上限について述べる。本発明には、原理的にこのような上限値は存在しない。しかし、第1の凝縮器から第2の凝縮器への排気量を増大させることは、原料から発生するSiO<sub>2</sub>に対する、第1の凝縮器で回収される純度のより高いSiO<sub>2</sub>固体の歩留まりを低下させることになる。したがって、経済性の観点から、第2の凝縮器に流入させるSiO<sub>2</sub>ガスのSiO<sub>2</sub>発生速度に対する質量割合は、例えば50%以下であることが好ましい。

10

【0046】

また、第2の凝縮器は、第1の凝縮器を通過したSiO<sub>2</sub>などを凝縮させるものであり、通常、第2の凝縮器内部のガス温度は第1の凝縮器内部のガス温度よりも低い。そのように設定することにより、第1の凝縮器においてより純度の高いSiO<sub>2</sub>を効率よく回収することができる。さらに、第2の凝縮器の凝縮面温度を100℃以下、好ましくは100℃未満～50℃の範囲、さらに好ましくは100℃未満～常温であることが望ましい。100℃以下とすることにより、第1の凝縮器を通過したSiO<sub>2</sub>ガスや、不純物Pなどの凝縮性ガスの大部分を凝縮させることにより、気相中から排除することができる。

【0047】

20

次に、第1の凝縮器に付着したSiO<sub>2</sub>を回収する。回収方法は従来から用いられていた方法を採用できる。例えば、凝縮器全体を冷却し、固体SiO<sub>2</sub>を剥離して回収する。

【0048】

第2の凝縮器に付着した物質は、オフライン作業などで、適宜、凝縮面から掻き出すなどして、凝縮器内から回収される。

【0049】

このように、凝縮性ガスは第1及び第2の凝縮器で凝縮するので、残りの、少量の非凝縮性ガスが真空ポンプに吸い込まれることとなる。

【0050】

上記のような方法によって、質量割合で、リンを7ppm以下、ボロンを0.3ppm以下ヒ素、アンチモン、ガリウム、インジウムをそれぞれ0.1ppm以下、かつ、その他の金属不純物の合計を20ppm以下含有する一酸化珪素である高純度シリコン製造用原材料が得られる。特に、不純物としてのPの量を大幅に低減することができる。

30

【0051】

SiO<sub>2</sub>の精製方法として、CとSiO<sub>2</sub>の混合原料からSiO<sub>2</sub>を得る場合も、同様の考え方で本発明を適用できる。

【0052】

(Siの製造)

SiO<sub>2</sub>からSiの抽出は従来公知の方法を採用することができる。例えば、上記で得られたSiO<sub>2</sub>をるつぼ、例えば高純度黒鉛製のるつぼに投入し、るつぼごと加熱炉に装入する。このSiO<sub>2</sub>を大気圧、不活性ガス雰囲気下、例えばAr、CO<sub>2</sub>ガス、He、所定温度、例えば、1550℃で所定時間、例えば1時間加熱した後、冷却、固化させる。その後、炉外に取り出す。処理時間は、加熱炉の大きさ、処理すべきSiO<sub>2</sub>の量によって変化するので、適宜変更することが可能である。

40

【0053】

SiO<sub>2</sub>は不均化反応により、大半がSiとSiO<sub>2</sub>の2相に分離した状態となっており、Si塊からSiO<sub>2</sub>粒を剥離させてSiを得る。本発明によってSiO<sub>2</sub>原料中の不純物を除くことによって、高濃度のPを含む安価なSiを原料に用いても、太陽電池基板用Siの成分仕様を満たすことができる。

【0054】

50

ここで、太陽電池基板用Siの成分仕様とは次の組成をいう。太陽電池基板用Siは、一般に、純度のより高いものを用いる程、性能が向上するといわれるが、高純度化するに従い性能向上率は逓減していく。一方で、Siが高純度になる程、純度を上昇させるための費用は急激に増大するので、ある特定のSi純度が費用・効果の最適点となる。この最適点は、成分毎に異なり、現在の太陽電池として市場価値を有する性能を満足するためには、次の範囲のSiを用いることが望ましい。即ち、質量割合でリン(P)0.1ppm以下、ヒ素(As)0.1ppm、アンチモン(Sb)0.1ppm以下、ボロン(B)0.3ppm以下、ガリウム(Ga)0.1ppm以下、インジウム(In)0.1ppm以下、その他の金属成分0.1ppm以下である。

【0055】

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。しかし、本発明は実施例によって限定されるものではない。

【実施例1】

【0056】

#### 1. SiOの精製

図1に記載の装置に準じてSiOの製造、精製を行った。直径1mの反応容器内に直径0.5mのるつぼを設置し、その中に40kgの金属Siと150kgの高純度けい砂を混合したものを投入した。このとき、粒の平均径は、金属Siが0.4mm、けい砂が7mmであった。また、金属Siの不純物は、Pが40ppm、Bが9ppm、Feが1500ppm、その他の金属成分が500ppmであり、高純度けい砂中の不純物は、いずれもPが0.3ppm、Bが0.5ppm、Feが400ppmその他金属が100ppmであった。

【0057】

次に、反応炉内をアルゴン(Ar)ガスで満たし、るつぼ周囲に設置された抵抗ヒータにより原料を1700℃まで加熱するとともに、真空ポンプを作動させて反応容器内を10Paの圧力とした。原料温度が1410℃を超えた時点でSiOガスの発生が急激に増大し、反応容器内圧力は最終的に1300Paに達した。発生したSiOガスは、外部を空冷した第1の凝縮器内壁で凝固し、固体SiO膜を形成した。この際の第1の凝縮器内ガス温度は300~1000℃であった。なお、第2の凝縮器は2m角、ステンレス鋼製の箱型容器であり、外部を水冷した。第2凝縮器におけるガス温度の平均は70℃であった。発生SiO質量に対する第2の凝縮器に排気されたSiO質量は10%であった。このときの第1及び第2の凝縮器内部圧力は平均400Paであった。1700℃での加熱操作を1.5時間継続した後、装置を冷却し、解体した第1の凝縮器内壁から固体SiOを剥ぎ取って回収した。なお、再使用するSiO中のP量は200ppmであった。

【0058】

るつぼ内に残留した金属Siは、0.06kgであり、第1の凝縮器から剥離、回収された固体SiOは、約160kgであった。尚、SiO原料温度測定は、るつぼ内壁に取り付けられた熱電対により実施し、圧力測定は容器外部に引き出した保温管内圧力を非接触式圧力計によって計測した。得られた固体SiO中の成分分析結果は、質量割合でPが6ppm、Bが0.3ppm、Feが0.07ppm、その他の金属成分が合計1ppmであった。

【0059】

この方法によれば、真空ポンプの修理頻度も大幅に減少させることができた。すなわち、真空ポンプの修理頻度は、第2の凝縮器のない場合と比較して、1/10であった。

【0060】

#### 2. Siの製造

次に、Si抽出工程においてSiOからSiを抽出した。詳細は次の通りである。上記で得たSiOを高純度黒鉛製のるつぼに投入し、るつぼごと加熱炉に装入した。このSiOを大気圧アルゴン雰囲気下の1550℃で1時間加熱した後、冷却、固化させ、炉外に取り出した。この段階で装入されたSiOは不均化反応により大半がSiとSiO<sub>2</sub>の2

10

20

30

40

50

相に分離した状態となっており、手作業でSi塊からSiO<sub>2</sub>粒を剥離させて25kgのSiを得た。このSiの一部を成分分析した結果、Pが6.7ppm、Bが0.23ppm、Feが0.08ppm、その他の金属成分が0.01ppmであった。

【0061】

次に、真空脱ガス工程においてPを除去した。その詳細は次の通りである。前工程で得られたSi塊を直径0.8mの高純度黒鉛るつぼに入れて、真空加熱炉に装入した。このSiを加熱して融解させるとともに、真空ポンプにより真空加熱炉内の圧力を、0.1Pa一定に維持し、融液を1710に保持したまま5時間の脱ガスを行って24kgのSiを得た。この際、炉内は、弱酸化性雰囲気であった。このSiの成分分析結果では、Pが0.05ppm、Bが0.23ppm、Feが0.07ppm、その他の金属成分が0.01ppmであり、太陽電池基板用Siの成分基準値を満足した。

10

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】SiO精製装置の一例を示す概略図面である。

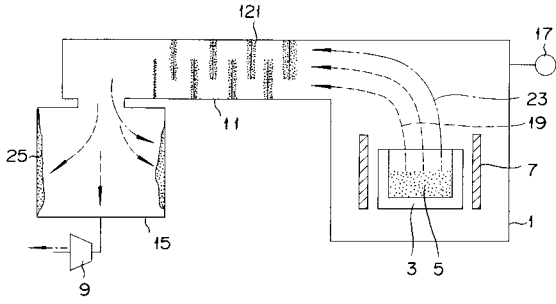
【符号の説明】

【0063】

- 1 反応容器、
- 3 るつぼ、
- 5 混合原料、
- 7 加熱装置、
- 9 真空ポンプ、
- 11 第1の凝縮器、
- 15 第2の凝縮器、
- 17 圧力計、
- 19 SiOガス、
- 21 SiO固体、
- 23 不純物蒸気、
- 25 付着物。

20

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 信明

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

Fターム(参考) 4D076 AA14 AA22 BD07 CD22 DA22 EA12Y EA12Z HA11 HA12 JA03  
4G072 AA01 AA24 GG01 GG03 HH13 MM08 RR01 RR11