

ナトリウムを用いたシリコンの精製と 結晶形態制御

森戸春彦*

1. はじめに

地球環境問題や天然資源の枯渇化、脱原子力発電の対応策として、太陽光発電システムへの期待が高まっている。現在の太陽電池市場の約90%はシリコン(Si)結晶太陽電池で占められており、今後もSi太陽電池が主力となることは間違いない。太陽電池を普及させるためには製造コストの削減が必要不可欠であり、原料であるSi結晶の精製にも低コスト化が求められている。

著者らはこれまでに、Si結晶が溶解したNa溶液から、溶媒であるNaを蒸発させることでSi結晶が晶出することを見出し、この現象を利用した新しいSi結晶の作製プロセスを提案している⁽¹⁾。この結晶育成手法が見出された経緯は、Naフラックス法による炭化ケイ素(SiC)の低温合成に関する研究に端を発する⁽²⁾⁽³⁾。SiとCの直接反応によるSiCの合成では、通常1200°C以上の高温が必要となるが、Naを反応系に加えることで化学的に活性化反応場が提供され、約700°CでSiCが合成される。この反応過程を調べたところ、NaとSiの二元系状態図が存在しないことが分かり、著者らはNa-Siの二元系状態図の作成を手掛けた⁽¹⁾。この状態図からNa-Siの液相が800°Cで存在することが明らかになり、Naを溶媒としたSi結晶の作製を着想するに至った。Si中の金属不純物元素の多くはSi融液が凝固する際、液相中へ著しい濃縮挙動を示すため、Na溶媒蒸発に伴い、不純物元素がSi結晶の表面に凝固偏析することが期待される。そこで、この技術を応用し、Na溶媒蒸発によるSi結晶の高純度化を試みた。

また、Si結晶を利用した製品におけるさらなる高機能化

や新たな製品開発において、従来にないSi結晶の形態制御プロセスは新たな機能や用途を引き出す可能性がある。本研究では、Na溶媒蒸発法を用いることで、単結晶や結晶膜、マイクロチューブなどの様々な形態のSi結晶を作製することに成功した⁽¹⁾⁽⁴⁾。

本稿では、これら一連の研究を始めるきっかけとなったNa-Siの二元系状態図の作成から、Naを溶媒に用いたSi結晶の精製、さらにはこれらの研究の過程で発見したらせん形状のSiマイクロチューブについて紹介する。詳細については参考文献を参照していただきたい⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。

2. NaとSiの二元系状態図の作成

Na-Siの二元系では、NaSi⁽⁸⁾⁽⁹⁾やSiクラスター化合物Na_xSi₁₃₆($x=0\sim 24$)⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾などが報告されていたが、これら化合物の融点や二元系状態図に関する情報はこれまで報告されていなかった。状態図は材料開発には欠かせない重要な基礎資料であることから、熱分析や結晶構造解析、組織観察を用いて実験的にNaとSiの二元系状態図を作成した。Naは活性な金属で蒸気圧も高く、大気中では取り扱うことができないため、市販の装置を用いた熱分析は困難であった。そこで、著者らは密閉アルゴン雰囲気中で示差熱分析(DTA)が可能な装置を自作して実験を行った。熱分析前後に各組成の試料の組織観察を行うとともに、それぞれの結晶相をX線回折法で確認した。実験結果をもとに作成した状態図を図1に示す。本実験の組成範囲では、Na-Si二元系における結晶相として、NaSi(格子定数 $a=1.219$, $b=0.655$, $c=1.118$ nm, $\beta=119.0^\circ$, 空間群 $C2/c$)のみが確認された。また、熱分析や高温X線回折測定より、612°C近傍でこの化合物の構造相

* 東北大学助教；多元物質科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

Purification and Morphology Control of Silicon Crystal by Using Sodium; Haruhiko Morito (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai)

Keywords: sodium, silicon, purification, crystal growth, single crystal, microtube

2012年7月18日受理

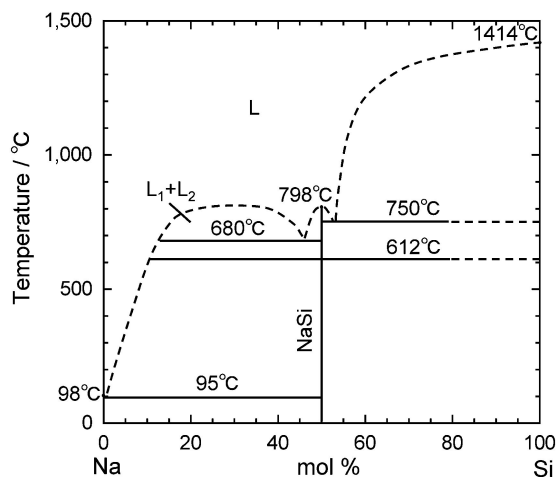


図1 Na と Si の二元系状態図.

変態も示唆された。680°C以上の温度で、Naに富む融液(L₁)とNaSi組成に近い融液(L₂)の2相領域を推定した。Siが50 mol%以上の組成では、NaSiとSiの共晶温度が750°Cにあることが明らかになった。Naを用いたSiCの合成においては、Na-Siの液相が反応の低温化に関与していると考えられた。

3. Na 溶媒蒸発法を用いた Si 結晶の形態制御

Na と Si の二元系状態図から800°CではNa融液にSiが50 mol%近くまで溶解することが明らかになった⁽¹⁾。また、Naは高温において高い蒸気圧を有するため、Na-Si溶液から溶媒であるNaを蒸発させることでSi結晶が晶出することが予想された。そこで、Na-40 mol%Siの試料を900°Cで64 h加熱し、溶媒のNaを蒸発させたところ、図2(a)に示すようなファセット面に覆われた粒状のSi単結晶を作製することに成功した⁽⁷⁾。X線解析より、ファセット面はすべて{112}で指数付けすることができた。同じ組成の試料を800°Cで24 h加熱したところ、図2(b)に示すような組織を有した厚さ約20 μmのSi結晶薄膜が生成した⁽¹⁾。

また、NaSiとSiの粉末を混合し成型したものを800°Cで24 h加熱した後、Naを蒸発させることでSi結晶の多孔体を作製した⁽¹⁾。このSi多孔体のかさ密度は1.1 g/cm³で、Siの理論密度の約48%であった。多孔体の表面では、数μmの結晶粒が凝集した組織が観察された。NaSiとSiの混合比や加熱温度を制御することでSi多孔体の気孔率や組織を制御することが可能である。

以上のように、Na溶媒蒸発法では、加熱温度や原料の仕込み組成などを制御することで様々な形態のSi結晶を作製することができる。

4. らせん形状 Si マイクロチューブ

NaSi融液からSi結晶を作製する過程において、非常にユ

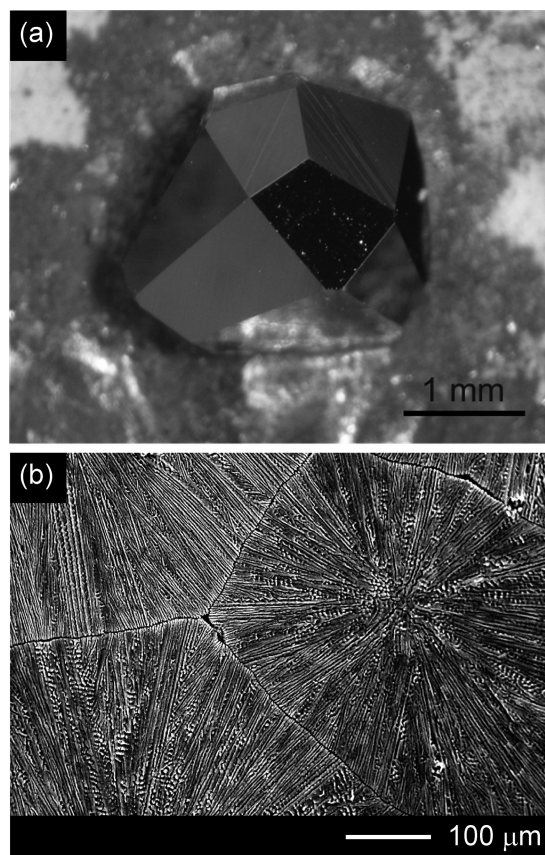


図2 Na-Si溶液から作製した(a) Si単結晶と(b) Si結晶膜.

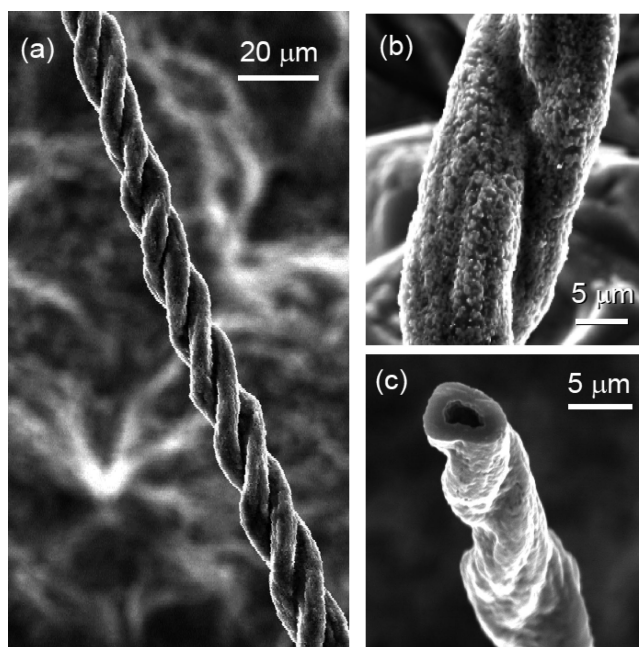


図3 らせん形状 Si マイクロチューブのSEM写真。(a) 外観、(b) 試料表面および(c) 試料断面.

ニークな形状のSiマイクロチューブが生成したので、ここで紹介する⁽⁴⁾。

円盤状のNaSi圧粉成型体(直径φ25 mm×厚さ2 mm)を

800°Cで12 h加熱したところ、NaSiからNaが蒸発し、Si多孔体が得られた。得られたSi多孔体の表面に多数のワイヤ状の結晶が生成し、そのほとんどが図3(a)に示すようならせん形状をしていた。ワイヤそのものをイメージングプレートが装備された単結晶X線回折装置で測定したところ、デバイシェラーリングのパターンが観察された。各リングはいずれも格子定数 $a = 0.543 \text{ nm}$ 空間群 $Fd\bar{3}m$ のSiで説明することができた。X線回折パターンがスポットではなくリングであることから、ワイヤは多結晶Siであることが示された。ワイヤの長さは数百 μm 程度のものが多く、最長で約2.5 mmであった。図3(b)のようにワイヤ表面にはナノメートルオーダーの多数の凹凸がある部分や平滑な部分など、様々な形状が観察された。また、図3(c)はワイヤの破断面のSEM写真である。観察したすべての試料において、図のように中に扁平の穴が空いており、ワイヤ状の試料はマイクロチューブであることが明らかになった。また透過型電子顕微鏡を用いて試料内部の組織観察をしたところ、粒状などのある特定の大きさや形状を持った結晶粒の集まった組織ではなく、一定の結晶方位をもったSiが試料の広範囲にまたさらに広がった組織が観察された⁽⁴⁾。

マイクロまたはナノワイヤの作製法には様々な手法があるが、Siワイヤの代表的な生成機構としてVapor-Liquid-Solid (VLS) Growthが挙げられる⁽¹²⁾。この結晶成長では、低融点金属等の液滴中に蒸気として供給された目的元素が溶解し、過飽和状態から目的元素が結晶として析出する。したがって、VLS法で作製したワイヤの先端には低融点金属等が残存する。本実験で作製されたワイヤの先端は鋭角に尖っており、組成分析からもSi以外の元素が確認されなかったことから、SiのマイクロチューブはVLS法とは異なる生成機構で成長したと考えられる。

本研究ではマイクロチューブの生成過程を図4のように考察した。まず昇温過程においてNaSi圧粉体からNaの蒸発が起こり、成型体の最表面でSi結晶(またはNaSiクラステ化合物)の核発生が生じ、750°C以上の温度に到達した時点で、Si結晶とNaSi融液の混相状態になる(図4(a))。Naの蒸発が激しい成型体表面において、選択的にSi結晶粒

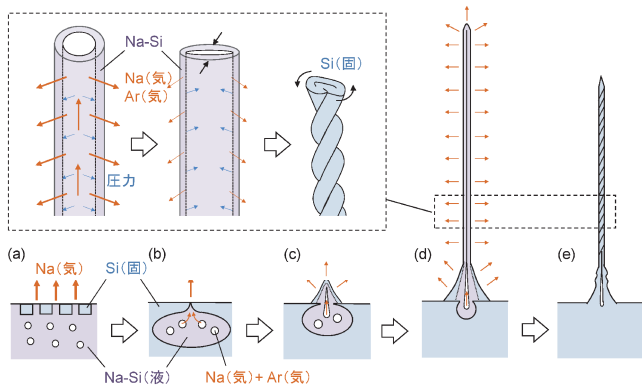


図4 らせん形状Siマイクロチューブの生成過程概略図。

が成長し、緻密なSiの結晶層ができる。その緻密な層の下部に圧粉体内の空隙にあったArガスを取り込んだNaSiの融液層が形成される(図4(b))。800°Cまで温度が上昇すると、NaSiからのNa蒸気の生成とArガスの熱膨張により、NaやArが閉じ込められた空間の内圧が増加する。一旦形成された表面Si層の結晶粒界部をNa-Si溶液が再溶解して試料表面への融液の出口が形成される(図4(c))。内部のガス圧力と融液の粘性との微妙なバランスのもとで表面に押し出された融液は、表面からのNaの急激な蒸発で結晶化するとともに、内部のガス圧力により細長く伸長し、マイクロチューブを形成する(図4(d))。この過程で表面積が増加し、Naの急激な蒸発とSiの結晶化に伴う体積の収縮が起こり、らせん構造が形成されたのではないかと著者らは考えている(図4(e))。

これまでの研究において、加熱温度や昇温速度、原料組成などの合成条件がらせん形状Siマイクロチューブの形成に及ぼす影響を調べたところ、NaSi融液の存在や、成型体表面でのSi結晶の粒成長による緻密層の形成などが重要であることが明らかになった⁽⁴⁾。今後は、メカニズムのさらなる検証や、形状、組織の制御、電気的特性の評価などが研究課題となっている。

5. Na溶媒蒸発法を用いたSi結晶の精製

不純物元素のSi結晶中への固溶度は1000°C以下で温度の低下とともに減少する挙動を示すため⁽¹³⁾、低温でのSi結晶作製では効果的に不純物を除去できる可能性がある。本節では、Na溶媒蒸発法の精製効果に関する研究成果を紹介する。

低純度Si粉末と金属Naをモル比でNa:Si=3:2となるように窒化ホウ素(BN)製のルツボ内に入れ、これを900°Cで1 h加熱してNa-Si溶液を作製する。その後、電気炉内に50°Cの温度勾配を設けて64 h加熱することでNa-Si溶液からNaを蒸発させSi結晶を作製した。得られたSi結晶の光学顕微鏡写真を図5(a)に示す。ルツボ底部に5 mm程度の大きさの粒状Si結晶が二つ生成していた。これらのSi結晶には金属光沢があり、結晶表面にはファセットや成長ステップが見られた。また、表面では部分的に茶褐色の晶出物も付着していた。図5(a)に示すようにルツボ底面でSi結晶粒

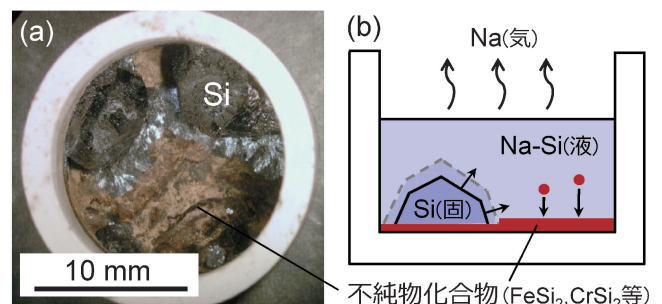


図5 (a) Na-Si溶液から作製した高純度Si結晶および(b) Si結晶の精製過程概略図。

表1 原料粉末および精製後の Si 結晶中の不純物濃度.

元 素	不純物濃度 (mass ppm)		
	原料粉末	精製後の Si 結晶粒	
		表 面	内 部
Li	0.22	0.036	0.012
B	9.1	490	120
C	330	8700	70
O	2300	9800	150
Na	2.6	480	85
Mg	12	12	0.13
Al	510	2400	6.0
P	73	34	3.4
Ca	96	82	1.7
Sc	0.35	1.1	0.001
Ti	170	2.3	0.016
V	7.9	0.24	0.005
Cr	520	31	1.6
Mn	260	44	0.49
Fe	3200	170	1.5
Co	1.7	0.11	0.002
Ni	61	7.6	0.18

以外の場所には茶褐色の生成物がみられた。組成分析で、この生成物中に Si, Na, Al, Fe, Ca, Ti および Cr が検出され、X 線回折測定で FeSi_2 や CrSi_2 などのケイ化合物が含まれていることが示された。

原料の低純度 Si 粉末および精製後の Si 結晶の塊について、グロー放電質量分析装置 (GD-MS) を用いて不純物濃度を測定した結果を表 1 に示す。精製後の Si 結晶については、結晶の最表面と機械切削で約 2~3 mm 削った面について分析を行った。原料中には Fe : 3200 mass ppm (以下 ppm は mass ppm を表す) をはじめ、Al や Cr など多くの金属不純物が含まれていた。精製後の Si 結晶の塊の内部では、ほとんどの不純物元素の含有量が減少した。原料 Si 中に不純物元素として最も多く含まれていた Fe は、原料中には 3200 ppm 含まれていたのに対し、精製後の結晶の最表面では 170 ppm まで減少していた。さらに、最表面から 2~3 mm の結晶内部での Fe の濃度は 1.5 ppm であった。通常の一方向凝固では除去しにくい C や P も、原料中にはそれぞれ 330 ppm および 73 ppm 含まれていたが、精製後の結晶内部ではそれぞれ 70 ppm および 3.4 ppm まで減少していた。

著者らが推定する本研究の Si 精製過程の概略を図 5 (b) に示す。Na-Si 二元系状態図で 900°C での液相線の組成は約 Na-60 mol% Si にあり、Na-40 mol% Si の原料組成では、Si はすべて Na 溶媒中に溶解する。先に述べたように、Na 溶媒蒸発で晶出した Si 結晶の塊とルツボの底の間に Fe や Cr, Ti などの遷移金属元素がケイ化合物として沈積していた。このことより、これらの元素は Na および Na-Si 融液中への溶解度が小さく、これらの元素は Si が Na 溶媒に溶解する際にケイ化合物として融液から掃き出されたと考えられる。 FeSi_2 や CrSi_2 の密度はそれぞれ 4.94 と 4.98 Mg/m³ で、Na-Si 融液の密度 (NaSi 結晶の密度 1.74 Mg/m³) よりもかな

り大きいことから、ケイ化合物はルツボの底に沈積する。また、Na 溶媒の蒸発で融液の組成が約 Na-60 mol% Si までは Si は飽和状態で、融液中に存在する不純物元素のシリサイド晶出のみが継続する可能性がある。Na の蒸発が進みおよそ Na-60 mol% Si よりも Na の割合が少なくなると不純物の晶出に加え Si の晶出が始まる。晶出した Si 結晶表面の一部にも茶褐色の析出物が付着していたことから、不純物元素のうち Na-Si 融液側により多く分配されていたものが、Na が完全に蒸発する際に結晶表面およびルツボ底面に晶出したと考えられる。

Si 結晶の電気的特性に大きく影響を及ぼす B に関しては、原料中に含まれていた濃度 (9.1 ppm) よりも試料中に含まれていた濃度 (120 ppm) の方が高くなった。これは、試料作製時に使用した BN ルツボから B が混入したためと考えられる。B の混入は BN 以外のルツボを使用することで回避できる可能性がある。

本手法では、精製した Si 結晶中への Na の混入が最も懸念される。Si 結晶の塊を原料にして太陽電池セルを作製する場合、融点以上で Si を一旦融解した後、インゴットや板状の形状に加工させることが想定される。Na は高温における蒸気圧が高いため、結晶中に取り込まれた Na は、Si を融解させてインゴットを板材にする工程で取り除かれる可能性が考えられた。

そこで、不純物を分析した後の結晶を減圧下 (~10⁻¹ Pa) で Si の融点以上である 1450°C で 8 h 加熱した。得られた結晶の内部について不純物濃度を測定した結果、Na の濃度は、融解前の 85 ppm から、融解後は 0.055 ppm まで減少した。Na 溶媒からの再結晶の過程で結晶中に取り込まれた Na は、真空中での再溶解により原料中の濃度 2.6 ppm よりも低減させることができた。さらに減圧下での再溶解後では Mg の濃度が 0.023 ppm, P : 0.40 ppm, Ca : 0.12 ppm となり、高温で蒸気圧が高い元素の濃度も減少した。Yuge らによって報告されているように、蒸気圧の高い P の濃度は減圧下での電子ビーム溶解によって低減されることが報告されている⁽¹⁴⁾。本研究でも、減圧下での融解は、蒸気圧が高い元素の除去に有効であることが認められた。

Na-Si 溶液から Si 結晶を作製する際、同じ反応容器内の低温部に低純度の Si を配置しておく、蒸発した Na と低純度 Si が反応して NaSi が生成する。この NaSi は次回の精製の原料とすることが可能であり、Na の再利用プロセスも確立されている。本手法は Na 溶媒中への溶解度差を利用した Si の選択的溶解と、溶解度が低い不純物元素の沈積、ならびに Na 溶媒蒸発による高純度 Si の晶出を利用した精製法であり、Si 結晶の新しい生産プロセスとして期待される。

6. おわりに

本研究では Na と Si の二元系状態図を基に、Na 溶媒蒸発法を用いることで Si 結晶の精製を行った。精製効率の向上やルツボ材からの不純物の混入など、解決すべき課題が残さ

