

半導体用高純度シリコンの収率の限界を突破

～水素ラジカル発生・輸送装置の開発で15%以上の収率向上が期待～

配布日時：2020年8月7日14時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構（NIMS）

国立大学法人筑波大学

概要

1. NIMS と筑波大学は、従来は25%が限界といわれていた半導体用高純度シリコンを生成するシーメンズ法のSi収率を向上させることに成功しました。反応性の高い水素ラジカルを大気圧で発生・輸送できる装置を開発し、シリコン製造ラインに導入して副反応物の発生を抑えることで、収率が15%以上向上することが期待されます。今後、コンピューターや太陽電池向けに需要が高まる高純度シリコン生成プロセスの改善や低コスト化が期待されます。

2. シリコン（Si）はありふれた元素ですが、コンピューターや太陽電池などに利用される重要な戦略物質でもあります。特にエネルギー問題の解決にむけて、2040年に世界の太陽光発電累積導入量推定が1TWを越えるの見込まれていますが、これには 10^8 トン以上にも及ぶ高純度シリコンが必要となります。太陽電池にも用いられる純度の高い半導体級シリコンを作製するシーメンズ法は、三塩化ケイ素（ SiHCl_3 ）を原料として水素ガスによる還元反応を利用してSiを生成する方法です。しかし、シーメンズ法が行われる大気圧、 1200°C の環境下では、原料である SiHCl_3 の熱分解が優先的に起こり、副生成物として化学的に安定な四塩化ケイ素（ SiCl_4 ）が発生します。そのために、Si生成収率が25%と工業化学プロセスとして非常に低いことが課題となっています。

3. 本研究チームは、水素ラジカルを用いれば SiCl_4 を生成させることなくSiを生成できること、また、化学的に安定な SiCl_4 からもSiを生成できることを熱力学的に予測してきました。しかしながら、反応性の高い水素ラジカルを大気圧で発生させ、その効果を検証する研究はありませんでした。今回、タングステン熱フィラメントによって大気圧以上で水素ラジカルを発生させて、圧力差を利用して水素ラジカルを別の反応炉に輸送する装置を開発することで、反応性が高いにも関わらず、水素ラジカルは長寿命で大気圧でも数10cmの距離を輸送できることを確認しました。この装置を用いて水素ラジカルによるシーメンズ法の副生成物である SiCl_4 の還元反応（Si生成）を行ったところ、より低温で大気圧でもSiをより効率的（現時点では15%）に生成することに成功しました。

4. 大量のSi材料を低コストで生産するためにも、Si収率の向上が見込める水素ラジカル発生装置の実用化が期待されます。今後、シーメンズ炉に水素ラジカルを直接導入するだけでなく、廃棄ガス処理プロセスに水素ラジカルを導入するなど、Si収率向上に向けたプロセスの開発を目指していきます。

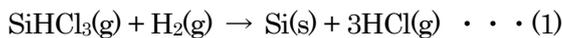
5. 本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点次世代半導体グループ角谷正友 主席研究員と岡本裕二 研修生（筑波大学大学院博士課程、現 出光興産株式会社）、および国立大学法人筑波大学 数理物質系物質工学域 鈴木義和准教授の研究チームによって行われました。本研究の一部は、JSPS 特別研究員奨励費（岡本 「水素ラジカル還元法による高純度シリコンの高効率作製プロセスの開発」DC2）、JST 地球規模課題対応国際科学技術協力プログラム（サハラを起点とするソーラーブリーダー研究開発 鯉沼秀臣 代表 2010-2014）の一環として行われました。

6. 本研究成果は、2020年7月27日に、Science and Technology for Advanced Material 誌にてオンライン掲載されました。

研究の背景

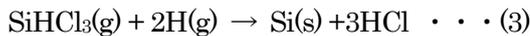
太陽光発電において時代の趨勢にかかわらず変わらないものがあります。それは現在そして将来にわたって、真にエネルギー問題に太陽光発電が貢献できる材料は結晶系シリコンだということです。持続発展性に寄与するエネルギーには、数 10TW の規模で導入していくことになる太陽電池の材料資源量、変換効率、耐久（信頼）性が基本的な問題になるからです。太陽電池で世界のエネルギー供給の 1/3 を超えるためには年間導入量を 200 GW 以上、90% を超えるには定常的な累積太陽電池量は 70TW、年産は 2TW に達すると推定されています。薄膜系太陽電池の進歩に対する期待値は高いですが、結晶 Si 太陽電池の性能（変換効率、信頼性、プロセスの完成度）には依然として届かず、今後も Si 結晶系の優位は動かないと判断されます。例えばカルコパイライト（CIGS）系太陽電池に利用されているインジウム（In）は青色 LED、フラットパネルディスプレイ等の透明導電膜等にも使われ、その埋蔵量は 2.6×10^3 トンとされています（図 1）。3kW の CIGS 系システムで In を 49g 使用することから、全ての In を CIGS 太陽電池に費やしても 100GW 程度となります。テルル化カドミウム（CdTe）に関してもテルル（Te）の埋蔵量に制限されて最大発電量は 600GW 以下と推定されています。地殻元素量を評価するクラーク数の第 1 位は酸素、2 位は珪素であり、1, 2 位連合のシリカ、 SiO_2 から作られる Si は無尽蔵のエネルギー原料資源となります。高純度 Si 以降の製品化の過程に集中して来た物理、電気中心の研究ではなく、面積で勝負しなければならない太陽電池では、最上流の Si 原料を如何に安く大量に作るかという化学の研究開発が今取り組むべき喫緊の課題となります。

シーメンス法の化学的手法において Si 収率が低い原因は、式(1)で表されるトリクロロシランの水素還元によるシリコン生成反応よりも式(2)で表されるトリクロロシランの熱分解反応が優先してしまうためです。



式(2)の熱分解反応では副生成物 SiCl_4 の生成が進み、最終的な Si 収率は 25%程度となるのが課題となっています。

式(1)および式(2)のギブスエネルギー変化(ΔG)から、シリコン生成反応(1)を優先させるには 1,775K 以上の高温が必要であり、(2)の熱分解反応を抑え、Si 収率を向上させるには、新たなプロセスが必要となります。その 1 つとして私たちは水素ラジカルの利用を提案してきました。水素ラジカルを利用すると、反応の ΔG が大幅に小さくなり自発反応となるためシリコン収率の向上、そして反応の低温化が期待できます。



同様に、式(4)で表されるテトラクロロシランに対して水素ラジカルを用いた反応でも、 ΔG が大幅に小さくなり、トリクロロシランの場合と同じように高収率の Si 生成が期待できます。

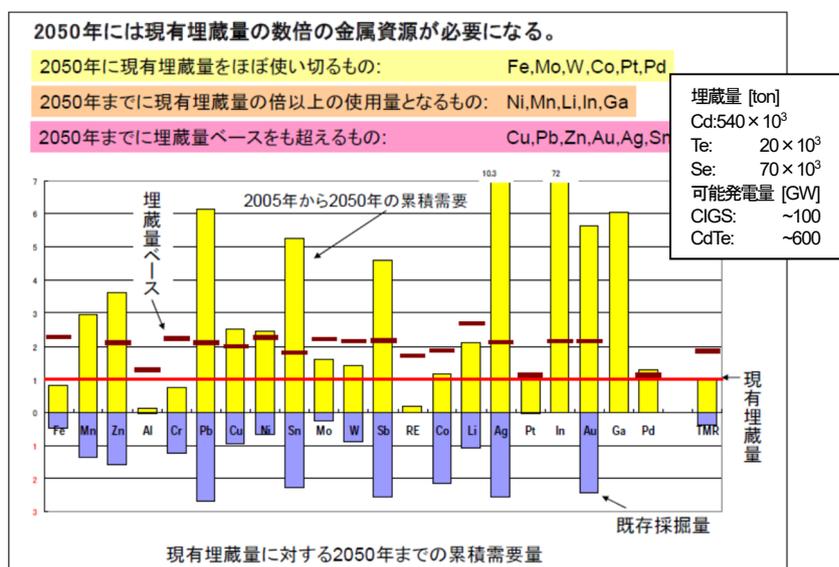
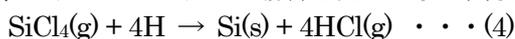


図1 原料資源から見た太陽電池の問題 (NIMS 元素戦略報告(2/15/2007)を一部改修)

各金属元素の現有埋蔵量を1とした場合、既存採掘量(ゼロより下方)に対する2050年までの需要見込量(上方)。現有埋蔵量よりも需要見込みが大きい場合に金属資源の不足が懸念される。(NIMS 元素戦略報告を一部修正) NIMS プレスリリース 2050年までに世界的な資源制約の壁 2007.2.15 <http://www.nims.go.jp/news/press/2007/02/p200702150.html>

研究内容と成果

本研究では、図2に示すように熱フィラメント法で1 atm以上の圧力で水素ラジカルを生成し、1 atmに保った別の反応管に輸送する装置を開発しました。この装置は水素ラジカルを発生させる部分と反応させる部分の2つから構成され、両者は空間的に直径3ミリΦの小さな孔でつながっています。水素ラジカル発生チャンバーの内部寸法は約 $30 \times 30 \times 20 \text{ cm}^3$ で、金属壁との接触による水素ラジカルの失活を避けるために、チャンバーの内部はアルミナプレートで覆われています。約1.2メートルのタングステン(W)フィラメント(直径:0.5 mmΦ)が、チャンバーの壁に取り付けられた電極に直列に接続されています。

SiCl_4 原料を導入するためのポートで反応管と水素ラジカル発生装置をつなげています。水素ラジカル発生装置内部は反応管よりも高い圧力に保持し、小さな孔を通して水素ラジカルが反応管に供給される構造となっています。反応管には石英管(φ42mm、長さ:50cm)を使用しました。Si生成用基板として、4枚の石英ガラス基板(寸法: $10 \times 10 \text{ mm}^2$)が孔からの距離に応じて石英管内部に挿入されています。石英反応管を管状炉の中心にある穴から挿入された熱電対で制御しながら加熱しました。

水素ラジカル発生部に水素を供給すると圧力は101 kPa、反応炉では98 kPaとなり、Wフィラメントの温度を $\sim 2000^\circ\text{C}$ (印加電流:30 A)として、反応管内に供給される水素ラジカル濃度を測定しました。水素ラジカル発生装置からの距離に応じて水素ラジカル濃度は徐々に減少するけれども、40–50 cm離れたところでも $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ のラジカル濃度が検出され、水素ラジカルの寿命が十分に長く、水素ラジカル発生装置から反応管まで輸送供給できることが確認されました。実際に反応炉内の圧力を1 atm、温度を 900°C にして、水素ガスのみと水素ラジカルを供給しながら SiCl_4 原料の還元反応を行いました。図3は水素ガスのみと水素ラジカルを発生させながら SiCl_4 との反応後の石英管と石英ガラス基板の外観および、位置Bに配置されたSiの断面SEM画像を示しています。水素ガスのみを使用した場合でも(フィラメント印加電流:0 A、温度:RT)、A、B、Cの位置の石英ガラスにSiが堆積しましたが、DではSiが堆積せず石英管は実験後も透明のままでした。一方、水素ラジカルが発生すると、Siの堆積により石英管が不透明になり、HラジカルによるSiの生成量が増加していることがわかります。水素ガスのみで堆積されたSiの厚さは $\sim 1.3 \mu\text{m}$ であり、水素ラジカルで堆積が行われた場合、厚さは $\sim 1.5 \mu\text{m}$ と15%増加しました。減圧にすると水素ラジカルの効果が大きく、 SiCl_4 からSi生成は全く観測されませんでした。水素ラジカルを用いると $1.0 \mu\text{m}$ 厚のSi生成が確認されています。

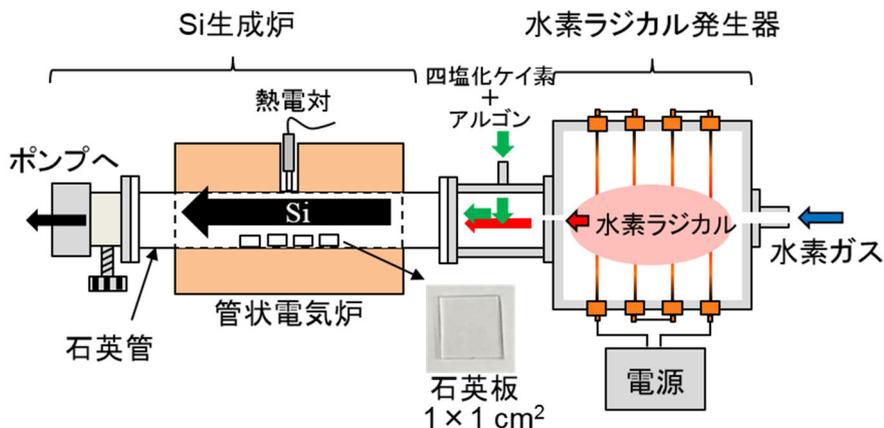


図2 本研究で開発した水素ラジカル発生装置と反応炉の概念図。

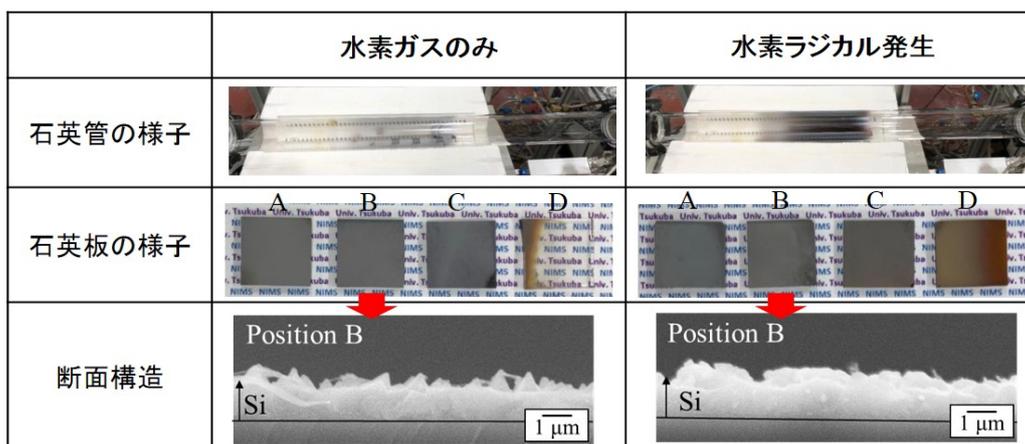


図3 水素ラジカル発生部の圧力 105 kPa、W フィラメント温度を室温 (with only H₂) と 2000°C (with H-radical) で反応管温度 900°C、反応管圧力 101 kPa で SiCl₄ と 30 分間反応させた後の石英管外観および内部に設置した石英基板上に堆積した Si の様子。基板位置 B での断面 SEM 像を示し、水素ラジカルを用いた方が 15%増で Si が生成することが確認された。

今後の展開

シリコンはありふれた元素でありながら、コンピューターや太陽電池などに利用される重要な戦略物質でもあります。太陽光発電で真に世界のエネルギー問題の解決に貢献するならば、100 TW 以上の導入が必要となります。2040 年での累積導入量推定では 1 TW を越えるの見込まれていますが、シリコン材料に換算すると 10⁸ トン以上にも及ぶ太陽電池用 Si が必要となります。大量の Si 材料を低コストで大量生産を支えるためにも Si 収率の向上が見込める水素ラジカル発生装置が期待されます。今後、シーメンス炉に水素ラジカルを直接導入するだけでなく、廃棄ガス処理プロセスに水素ラジカルを導入するなど、Si 収率向上に向けたプロセスを目指していきます。また、水素ラジカル供給装置として、他の物質の分解反応に応用していきます。

掲載論文

題目 : Effective silicon production from SiCl₄ source using hydrogen radicals generated and transported at atmospheric pressure

著者 : Yuji Okamoto, Masatomo Sumiya, Yuya Nakamura, and Yoshikazu Suzuki

雑誌 : Science and Technology for Advanced Materials

掲載日時 : 2020 年 7 月 27 日

DOI : <https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1789438>

用語解説

(1) 水素ラジカル

ラジカルとは不対電子をもつ原子や分子、あるいはイオンのことを指す。水素ラジカルの場合、2 個の 1s 電子席に対して 1 個だけ電子が収まっています。電子の収まっていない状態は不安定で反応性が高い。

(2) シーメンス法

シーメンス法は三塩化ケイ素(SiHCl₃)を原料として水素ガスによる還元反応を利用して高純度 Si を生成する方法である。

(3) 熱フィラメント法

加熱したタングステン金属などの触媒体と接することで原料ガス分子の分解 (catalytic cracking reaction) が起こる現象。この現象を使ってアモルファスシリコンやダイヤモンド薄膜などが作られている。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 次世代半導体グループ

主席研究員 角谷正友 (すみや まさとも)

E-mail: SUMIYA.Masatomo@nims.go.jp

TEL: 029-860-4784

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

国立大学法人筑波大学広報室

〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1

TEL:029-853-2039 FAX:029-853-2014

E-mail:kohositu@un.tsukuba.ac.jp