外部輸送した水素ラジカルによる $SiCl_4$ 還元からの Si 作製
Production of Si by reduction of $SiCl_4$ using remotely supplied hydrogen radical

○ 岡本 裕二 [1,2]、中村　祐也 [1,2]、鈴木 義和 [2]、角谷 正友 [1]
(1. 物材機構、2. 筑波大)
○Y. Okamoto[1, 2], Y. Nakamura[1, 2], Y. Suzuki[2], M. Sumiya[1]
(1. NIMS, 2. Univ. of Tsukuba)
s-okamoto@ims.tsukuba.ac.jp

1. 緒言

シリコン(Si)太陽電池の原料である高純度シリコンは、シーメンス法と言われる高純度トリクロロシラン($SiHCl_3$)を 1200°C で水素(H_2)還元することで製造される。しかしながら、熱力学的に1200°C では $SiHCl_3$ の熱分解が進むため副生成物のテトラクロロシラン($SiCl_4$)が優先的に生成される。そのため、Si 収率が約 25%と低いことがシーメンス法の課題となっている。我々はこれまで水素の代わりに水素ラジカルを用いることで、Si 収率が向上することを予測し、化学的に安定な $SiCl_4$ が分解されることを実験的に示してきた[1]。さらに、水素ラジカルの寿命が長いためにラジカル発生装置から反応炉へ水素ラジカルの輸送が可能であることも報告した[2]。本研究では、低温の水素雰囲気では分解しない $SiCl_4$ 原料を、外部から供給した水素ラジカルにより還元することで、Si の作製に取り組んだので報告する。

2. 実験方法

水素ラジカル発生装置内に設置したタングステンフィラメント(φ=0.5 mm、長さ:30 cm、 4 本)を通電加熱し、水素ガスを供給することで水素ラジカルを発生させた。この装置には水素ラジカルを外部に輸送するために直径 3 mm の穴が設けてある。反応炉として石英管(φ=42 mm、長さ:50 cm)を水素ラジカル発生装置に取り付け管状炉で 900°C まで加熱した。水素ガス流量 4.2 SLM、水素ラジカル発生装置の圧力 2.8 kPa、Ar をキャリアガスとして石英管に $SiCl_4$ を~330 μmol/min 導入し、反応炉圧力 1.8 kPa でフィラメント電流を 0-30 A まで変化させ Si を作製した。Si は水素ラジカル発生装置から~35 cm の位置に設置した石英基板上に付着させた。

3. 結果

Figure 1 にフィラメントへの印可電流と、実験後の石英基板の表面写真を示す。印加電流が 0 A (水素ガス、フィラメント温度: R.T.)および 18 A (~550°C)の場合は、実験後の石英基板上に目視できるほどの Si は付着していなかった。22 A (~1300°C)まで電流を増加すると、石英基板上に多少ではあるが Si の付着が確認できた。さらに 26 A (~1700°C)、30 A (~2000°C)まで電流を増加させると Si の付着量が大きく増加した。断面 SEM 観察の結果から、電流 30 A の条件では、2 μm/h の速度で Si が製膜されていることがわかった。大気圧条件下ではあるが、以前報告した印加電流と水素ラジカル濃度の関係[3]から、22 A (~1300°C) から~$2\times10^{11}/cm^3$ の濃度の水素ラジカルが発生し始め、電流を 30 A (~2000°C)まで増加させると、水素ラジカル濃度が~$1.2\times10^{12}/cm^3$ まで大きく増加することがわかっている。印加電流に対するシリコン付着量と水素ラジカル濃度の増加傾向がよく一致していることから、外部輸送した水素ラジカルにより、$SiCl_4$ が還元されたことで Si が生成したと考えられる。これらの結果より、比較的低温での $SiCl_4$ 還元への水素ラジカルの効果が示された。

電流 (A)	フィラメント温度(℃)	石英基板表面
0	R.T.	
18	550	
22	1300	
26	1700	
30	2000	

Fig. 1 フィラメントへの印加電流と石英基板上 (1 cm 角)に生成した Si の表面写真

【謝辞】本研究は科研費 17J01387 および研究の一部を JST-SATREPS の助成を受けたものである。
[1] M. Sumiya et al., *J. of Phys. Conf. Series* **441**, 012003 (2013).
[2] F. Z. Dahmani et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57** (2018).
[3] 岡本裕二他　第 77 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集 15p-B10-11.