

# 高純度水素と多結晶シリコンの製造方法

阪井純也

(株)トクヤマ 経営企画室

〒150-8383 東京都渋谷区渋谷 3-3-1 渋谷金王ビル

## Process of manufacture of polysilicon using hydrogen

Junya SAKAI

Tokuyama Corporation

Shibuya Konno Bldg.3-1,Shibuya 3-chome,Shibuya-ku,Tokyo 150-8383,Japan

Polysilicon is a raw material of the semiconductor devices. It is converted to the single-crystal silicon and then the silicon wafer as a silicon substrate of LSI chip. Recently, the photovoltaic cell is paid to attention as the energy without generating carbon dioxide with the worldwide movement of the global environment protection. Polysilicon is also used as a raw material of the silicon type- photovoltaic cell.

High pure hydrogen is one of the key materials for production of Polysilicon. Then, in this text, the main process of manufacturing Polysilicon for the semiconductor and the situation of the attempt of low-cost Polysilicon production for the photovoltaic cell are reviewed with the matter of the high pure hydrogen as a reducing agent and dilution.

**Key words:** polysilicon, Siemens-process, UCC-process, Photovoltaic cell

### 1. はじめに

多結晶シリコンは、半導体部品の素材である。多結晶シリコンは、単結晶シリコン更にシリコンウェハーと変換され、このシリコンウェハーに電子回路が書き込まれて LSI デバイスや VLSI デバイスが作られ、コンピューターや各種の電気機器の主要部品に使用されている (図 1)。このために、多結晶シリコンには、高純度という機能が要求され、一般的には 99.999...%(9 が 11 個並ぶということで 通称イレブンナイン)の純度が必要とされる。この高純度化を追求した開発は 1950 年代に盛んに検討された。

最終的に現在の工業的製法が確立して、金属珪素(約 98%純度)と高純度水素及び高純度塩素を主原料とする製法が主流となった。主流以外の製法でも高純度水素は使用されており、その意味で、高純度水素は 多結晶シリコンの製造には欠かせない材料である。

一方、1970 年代のオイルショックの発生を機に、化石

燃料に頼らないエネルギーを開発するという機運が生まれ、世界的に太陽電池の開発が推進された。この機運は、オイル価格がその後下落すると共に推進力が低下して、ほとんどの開発が中断された。しかし、近年、地球環境保護の世界的な動きにより二酸化炭素を副生しないエネルギーとして、再び太陽電池が注目されている。太陽電池の生産量は、2004 年から 4 年連続で 30~40%の成長

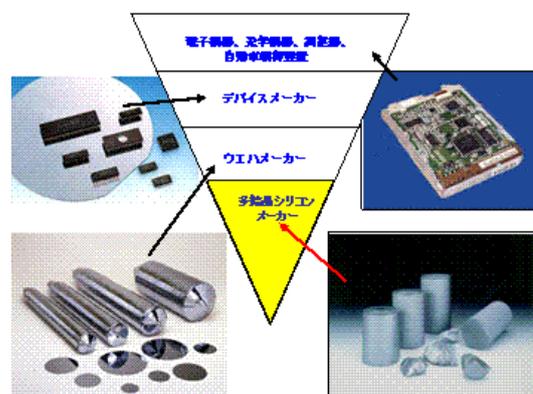


図 1. 電子産業界における多結晶シリコンの位置付け

が続いており[1]、多結晶シリコンはシリコン型の太陽電池用セルの原料としても使用されるので、太陽電池用途での使用量も近年急激に増加している。

太陽電池用途の多結晶シリコンには、世界的に普及できる太陽電池の基本材料として適正な純度を有し、かつ、低コストで作ることが求められている。この観点での多結晶シリコンの製法の見直しは、前述の事情により1970年代に開始され、一時中断されたが、近年再開され、現在世界各国で盛んに行われている。

そこで、本稿では、現在主流の製法である「水素を還元剤や希釈剤として使用する半導体用の多結晶シリコン製造方法」と、近年の「太陽電池用の低コスト生産の試み」の状況について述べたい。

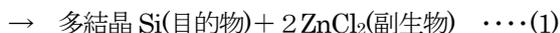
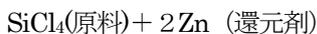
## 2. 半導体用多結晶シリコンの製法について

1948年に米国のベル研究所が初めてトランジスターの開発に成功したが、そのトランジスターには現在のシリコン基板ではなくゲルマニウム基板が使用された。そのため当初はトランジスターの製造のためにゲルマニウムの生産が行われたが、ゲルマニウムを原料とするトランジスターには動作の不安定性等があったため、シリコン製のトランジスターが登場すると主役が交代となった。ゲルマニウム製がシリコン製よりも先行した理由の一つとして、ゲルマニウムが従来の物理的精製法で容易に高純度化できたのに対して、シリコンは融点が高い(1420℃)ことと融液が活性なため安定な容器がなかったため物理的精製ができなかったことが挙げられる。そのため高純度化の為に専ら化学精製をする必要があり、その開発のため実用化が遅れたといわれている[2]。

その中で、1950年代に米国のDu Pont社が、四塩化珪素(以下、 $\text{SiCl}_4$ )の亜鉛還元法による初めての多結晶シリコンの工業生産を開始した。この製法の概要を図2に示す[3]。

この製法では、亜鉛蒸気と $\text{SiCl}_4$ ガスの反応により、多結晶シリコンを製造するもので、水素は主要原料として使用しない。

反応式で示すと、式(1)となる。



この製法の特徴は、高純度の金属亜鉛が必要な点と生成多結晶シリコンの形状が樹脂状で使い難く、純度が不

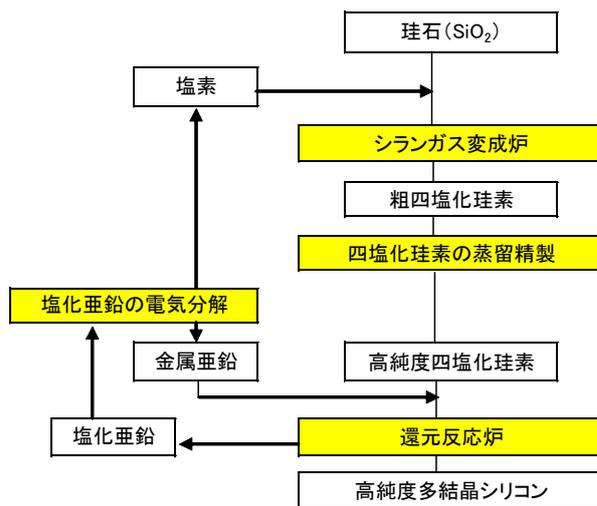
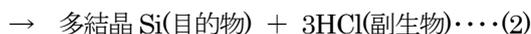
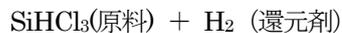


図2. 亜鉛還元法のプロセスの概要

十分であった点が挙げられる。特に金属亜鉛の純度に多結晶シリコンの純度が影響されることが大きな要因となった。1957年にドイツのSiemens社によって、三塩化珪素(以下、 $\text{SiHCl}_3$ )の水素還元法が工業化された後は、競争力を失い、Du Pont社は、多結晶シリコン事業から撤退し、亜鉛還元法を採用した他社もSiemens法に切り替えた。

Siemens法による多結晶シリコン生成を反応式で示すと、式(2)となる。



この製法が普及した理由は、いくつか挙げられるが、還元剤として使用する水素の高純度化が容易で、かつ、安定的に利用できた点がある。

シリコンデバイスが普及し多結晶シリコンの需要が増加すると、多結晶シリコン生産への新規参入が相次いだ。その中でSiemens法の特許に触れない製法の開発も活発に行われ、最終的には、米国のUCC社によるモノシラン(以下、 $\text{SiH}_4$ )の熱分解法と米国のエチル社による $\text{SiH}_4$ の熱分解法が工業化され現在に至っている。

### 2.1 Siemens法-多結晶シリコンの製法

この製法による半導体用多結晶シリコンの生産割合は、約3/4を占める[1]。図3には、世界の多結晶シリコンメーカーの生産能力比率を示しているが、図中のトクヤマ(日本)、三菱マテリアル(日本)、大阪チタニウムテクノロジー(日本)、Hemlock(米国)、米国三菱ポリシリコン(米国)、Wacker(独)、MEMC(伊)が本法を使

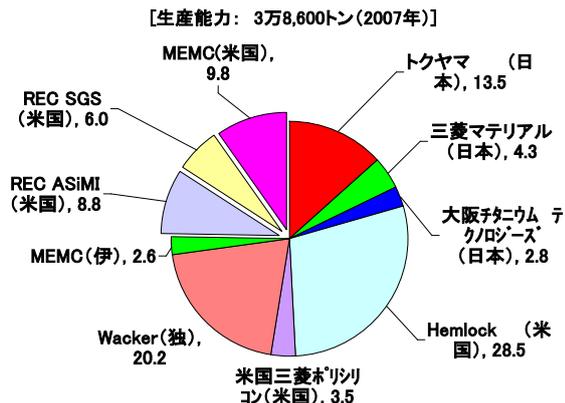


図3. 世界の多結晶シリコンの生産能力比率(%) [1]

用して半導体用多結晶シリコンを生産している。基本的な製造工程を、図4に示した。この製造工程に沿ってSiemens法の概要について述べる。

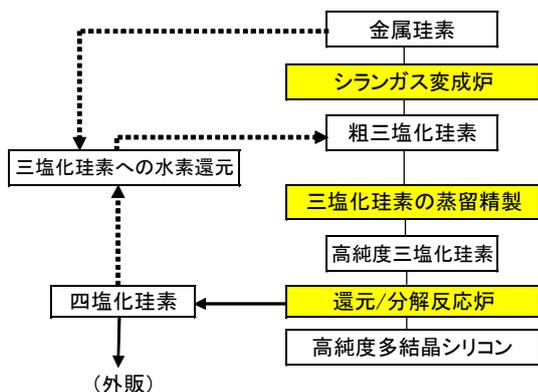


図4. Siemens法のプロセス概要

原料となる金属珪素は、純度が98~99%であり、高純度の石英(SiO<sub>2</sub>)鉱石を木炭等の高純度カーボン還元剤として、直接アーク炉で還元することにより得られる。

この製造は、金属珪素を1kg製造するのに電力を11~15Kwhを要する電力多消費型のプロセスであるため、国内メーカーは撤退して、現在は全量輸入されている。半導体用多結晶シリコンの原料として使用されている金属珪素の生産地は、高純度の石英鉱石を産出して電気代の安い地域が多く、ノルウェー、ブラジル、中国等がある。

原料である水素には、高純度性が要求される。

Siemens法の各多結晶シリコンメーカーは、独自の精製法により水素を高純度化して使用しており、当社トクヤマでは、食塩電解副生水素を原料として高純度水素を製造して使用している。表1に原料の電解水素と高純度

化した精製水素の純度を示した[4]。

表1. 食塩電解副生水素の純度

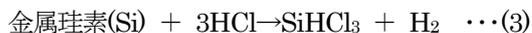
項目	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	油分	露点	H <sub>2</sub> 純度
単位	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	℃	%
電解水素	20	2	—	—	—	—	—
精製水素	0.01	2	0.01	ND	0.1以下	-90以上	99.999以上

[データ： (株)トクヤマ]

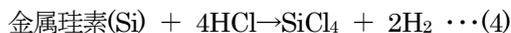
原料である塩素源は、Cl<sub>2</sub>の形や塩化水素(以下、HCl)の形でプロセスに導入する場合があります、Siemens法の各多結晶シリコンメーカーの事情に合わせて選定されている。当社では、食塩電解により発生する塩素を液化し更に気化した高純度塩素ガスを原料として、塩化水素を合成してプロセスに導入している。

本法の多結晶シリコンの製造では、水素(以下、H<sub>2</sub>)やCl<sub>2</sub>またはHClを高純度かつ安定的に使用できるかが大きなポイントとなる。

H<sub>2</sub>とCl<sub>2</sub>を用いてHClを合成するか、HClを購入して、精製した後に、金属珪素と反応させてSiHCl<sub>3</sub>を製造する。反応式で示すと、式(3)となる。



反応は、シリコン粒子層をHClガスにより流動層を形成させて反応する、所謂、流動床反応炉で行われる。反応温度は300~350℃が使用されている。この技術は、シリコーンゴムの原料であるジメチルジクロロシラン [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>]を金属珪素と塩化メチル(CH<sub>3</sub>Cl)から製造する技術と類似している。この反応炉では、反応式で示すと式(4)の副反応も進行し、SiCl<sub>4</sub>が副生する。



この副生を抑える条件選定が、重要なポイントである。一般的な条件では、生成SiHCl<sub>3</sub>には10~15%のSiCl<sub>4</sub>が混入する。

また、原料金属珪素中の不純物は、反応炉内でHClと反応し塩化物となる。したがって、反応後に得られる生成物は、SiHCl<sub>3</sub>、SiCl<sub>4</sub>及び各種元素の塩化物の混合物となる。図4では、「粗三塩化珪素」と記載してある。

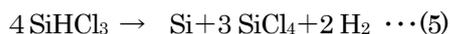
粗三塩化珪素は、数十段の蒸留を組み合わせた精密蒸留により精製され、SiHCl<sub>3</sub>以外の不純物濃度がppba(原子換算のparts per billion)以下である高純度SiHCl<sub>3</sub>と

なる。この各不純物濃度を ppba 以下にすることが物理的精製法(冶金法)では達成できないことが シリコンの高純度化には専ら化学精製法が使用される理由の一つとなっている。

次に、この高純度  $\text{SiHCl}_3$  を、汚染しないように  $\text{H}_2$  で還元して高純度多結晶シリコンとする。この還元は不純物濃度が ppba 以下の  $\text{SiHCl}_3$  を不純物濃度が ppba 以下の多結晶シリコンとする反応であるため、還元剤である水素にも超高純度が要求される。当社トクヤマの多結晶シリコン設備では、当社の電解事業で長年蓄積してきた高純度水素製造技術をベースとした高純度水素製造設備からパイプラインで高純度水素を受入れ使用している。

Siemens 法では、この還元炉に、ベルジャー型反応炉を使用する。ベルジャー型反応炉の概要を図 5 に示す。同図のように反応炉中に数mm径のシリコン製の芯棒を立て、通電加熱により  $1000\sim 1,100^\circ\text{C}$  に赤熱させる。芯棒の表面上で高純度  $\text{SiHCl}_3$  と  $\text{H}_2$  を反応させて生成シリコンを芯棒表面上に堆積させ、芯棒を成長させる。反応を数日～十数日続けることにより、 $100\sim 150\text{mm}$  径の棒に成長させる。反応炉に投入する原料ガス組成には制約があり、以下に述べる理由により、各メーカーのノウハウとなっている。一般的には、 $\text{H}_2$  と  $\text{SiHCl}_3$  のモル比は  $6\sim 12$  が使用されているものと思われる。

この反応炉では、前述した式(2)の  $\text{SiHCl}_3$  の  $\text{H}_2$  による還元反応と並行して、式(5)で示すような  $\text{SiHCl}_3$  の熱分解反応が起こる。



この副反応では、多結晶シリコンと共に  $\text{SiCl}_4$  が副生するため、この反応を如何に抑えるかが、反応条件選定の重要なポイントとなる。

式(2)と式(5)の反応の理論転化率は、反応温度と反応ガス中の  $\text{SiHCl}_3$  濃度により定まり、両反応によるシリコンの理論収率が計算されている[5]。このシリコン収率を

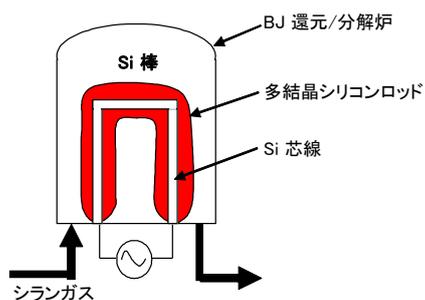


図 5. ベルジャー型反応炉の概要

高くするためには、反応ガス中の  $\text{SiHCl}_3$  濃度を低くする必要があり、このために希釈ガスが使用される。プロセスの簡便化のために、Siemens 法では、 $\text{H}_2$  が使用される。このように、同法では、高純度  $\text{H}_2$  を還元剤としてだけでなく希釈剤としても使用するため、 $\text{H}_2$  を質的にかつ量的に確保することが工業的には重要な要件となっている。

成長した Si 棒は、冷却され、ユーザーの要望に合わせて、拳状や円柱状等の各種形状に加工される。

式(2)と式(5)の反応の比率をコントロールすることは、多結晶シリコン製造の技術的および経済性において、極めて重要な要因である。通常は、反応した  $\text{SiHCl}_3$  の約  $1/3$  が多結晶シリコンとなり、残りが  $\text{SiCl}_4$  となる。副生する  $\text{SiCl}_4$  は、各種シリコン化合物の原料として使用したり、水素還元して  $\text{SiHCl}_3$  に戻して原料として再利用する。各多結晶シリコンメーカーの事情に合わせていろいろに利用されている。

特に、 $\text{SiCl}_4$  を酸素-水素炎燃焼してシリカとする方法と、水素還元して  $\text{SiHCl}_3$  に戻して再利用する方法では、多結晶シリコン製造と同様に、高純度  $\text{H}_2$  が重要な原料となる。

$\text{SiCl}_4$  を酸素-水素炎燃焼でシリカとする反応は、式(6)で示される。

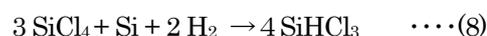


生成するシリカ( $\text{SiO}_2$ )は、その形態によって、ヒュームドシリカとして各種ゴムやプラスチック材料のフィラーに使用されたり、合成石英として石英ガラスや光ファイバーに使用される。生成シリカは高純度性が要求される為、この反応での  $\text{H}_2$  や  $\text{O}_2$  は高純度が必要であると共に、酸素-水素炎バーナーの原料・酸化剤として使用されるため、量的な確保も工業的生産には重要である。

$\text{SiCl}_4$  を  $\text{H}_2$  で還元して  $\text{SiHCl}_3$  に戻す反応は、2通りあり、各多結晶シリコンメーカーの事情に合わせていずれかが使用されている。式(7)で示す還元反応は、反応温度として  $1,200^\circ\text{C}$  以上の高温が必要であり、 $\text{HCl}$  が副生する。



式(8)で示す還元反応は、 $500\sim 550^\circ\text{C}$  の温度で進行し、原料として金属珪素を必要とする。 $\text{HCl}$  は副生しない。



いずれの反応でも  $\text{H}_2$  は還元剤としてだけでなく反応ガス中の  $\text{SiCl}_4$  濃度の希釈剤としても使用される。この工

程でも H<sub>2</sub> を質的・量的確保することは重要なポイントである。

当社トクヤマでは、Siemens 法での多結晶シリコンの生産と、副生 SiCl<sub>4</sub> の利用として (a)ヒュームドシリカの生産 と (b) SiHCl<sub>3</sub> への水素還元 を行っている。そのため、高純度 H<sub>2</sub> を質的に確保する水素精製技術と量的に確保することが必須の要件となっているが、当社が同一工場(徳山製造所)内に食塩電解工場と高純度水素の製造設備を有していることがそれを可能としている。

## 2.2 UCC 法-多結晶シリコンの製法

この製法による半導体用多結晶シリコンの生産は、現在、米国の SGS 社によって行われている。基本的な製造工程を、図6に示す[6]。

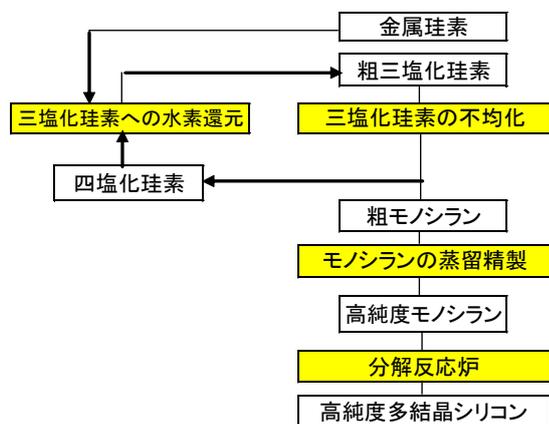
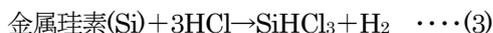


図6. UCC 法のプロセスの概要

この製法では、Siemens 法と同様にシリコン源の原料として金属珪素を使用する。金属珪素は、SiHCl<sub>3</sub> を經由して SiH<sub>4</sub> に変性される。反応式で示すと、式(3)と式(9)となる。



原料金属珪素中の不純物は、一連の反応で塩化物となり、反応後に得られる生成物は、SiH<sub>4</sub> と各種元素の塩化物の混合物(以後、この混合物を粗 SiH<sub>4</sub>)となる。

粗 SiH<sub>4</sub> は、数十段の蒸留を組み合わせた精密蒸留により精製され、SiH<sub>4</sub> 以外の不純物濃度が ppba 以下である高純度 SiH<sub>4</sub> となる。

その後、この高純度 SiH<sub>4</sub> を、汚染ないように熱分解して高純度多結晶シリコンとする。UCC 法では、この熱分解に、前述した Siemens 法と同様なベルジャー型

反応炉を使用する。SiH<sub>4</sub> の熱分解炉としてベルジャー型反応炉を使用する場合、反応炉中のシリコン製芯棒の表面上で SiH<sub>4</sub> を熱分解させて生成シリコンを芯棒表面上に堆積させ、芯棒を成長させていく必要があるが、SiH<sub>4</sub> の熱分解性がよい為に、芯棒の表面近傍の空間で核化反応が起こってしまい、シリコン微粉末が形成されてしまうという問題がある。シリコン微粉末は、大気中に暴露されると空気中の酸素や水分により常温で酸化される為、半導体用には使用できない。その為に、この微粉末の生成を抑制することが、UCC 法での最大のポイントとなる。抑制の方法としては、反応炉に投入する原料ガス中の SiH<sub>4</sub> 濃度を極力低くする方法が有力とされている。反応炉内での SiH<sub>4</sub> の熱分解反応は、式(10)で示される。



また、UCC 法でも、式(9)で示されるように、SiH<sub>4</sub> を製造する際に SiH<sub>4</sub> 1 モル当り SiCl<sub>4</sub> が 3 モル発生する為、SiCl<sub>4</sub> を有効利用することが重要なポイントである。SGS 社では、水素還元による SiHCl<sub>3</sub> 化を行って SiCl<sub>4</sub> の有効利用を図っている。

この製法でも高純度水素が SiH<sub>4</sub> の熱分解反応での希釈剤として使用されるため高純度性が要求される。Siemens 法と比べた高純度水素の質的・量的な問題に関しては、詳細は不明である。

## 2.3 エチル法-多結晶シリコンの製法

エチル法でも、SiH<sub>4</sub> の熱分解により多結晶シリコンを製造するが、SiH<sub>4</sub> を生成する方法と、SiH<sub>4</sub> の熱分解炉の形式が異なる点で、UCC 法と異なっている。

SiH<sub>4</sub> の原料はリン酸肥料製造で副生するフッ化珪素(SiF<sub>4</sub>)が使用されている。SiF<sub>4</sub> を SiH<sub>4</sub> に変成する反応は、式(11)に示すが、還元剤として使用する NaAlH<sub>4</sub> の製造に高価な金属 Na や金属 Al を使用する点と、反応の副生物である NaAlF<sub>4</sub> が SiH<sub>4</sub> と等モルで生成するのでそれを有効利用する点が、この製法を採用する重要なポイントとなる。



この要件に適合する米国の MEMC 社のみがこの製法を採用して SiH<sub>4</sub> 及びそれを原料とした多結晶シリコンを生産している。

SiH<sub>4</sub> の熱分解炉は、前述した UCC 法での熱分解炉の欠点を改善する為に、シリコン細粒の層を SiH<sub>4</sub> ガスに

より流動層を形成させてその流動層内で熱分解させる、所謂、流動床反応炉である。反応温度は 800~1000℃である。この反応形式ではシリコン微粉末の形成が少ない為、反応炉に投入する原料ガス中の SiH<sub>4</sub> 濃度の制約が UCC 法よりも緩やかとなり、シリコンの生産性が UCC 法よりも向上すると言われている。

この製法でも高純度水素が SiH<sub>4</sub> の熱分解反応での希釈剤として使用されるので高純度性が要求されるが、Siemens 法と比べた高純度水素の質的・量的な問題に関しては、詳細は不明である。

3. 近年の太陽電池用の低コスト生産の試みの状況

近年、地球環境保護の世界的な動きにより二酸化炭素を副生しないエネルギーとして、太陽電池が注目され、その原料となる多結晶シリコンの製法の見直しが世界各国で盛んに行われている。

目標は、世界的に普及できる太陽電池の基本材料として適正な純度を有し、かつ、低コストでの多結晶シリコンの生産である。

2008 年現在で公表されている太陽電池用多結晶シリコンの開発プロセスと、半導体用に工業的に生産されているプロセスを、その製法によって分類すると、表 2 のようになる。太陽電池用製法の見直しの観点を分類すると、

(1) 半導体用多結晶シリコンでは、原料シランガス(三塩化珪素又はモノシラン)を多結晶シリコンに変換する炉での電力使用量が大きく、電力代がコストに占める割合が高い。そこで、電力コストを下げる為に熱効率のよい流動床反応炉を使用する(Wacker-流動床法、SGS-流動床法)。

表 2. 各種の多結晶シリコン製法の分類

	還元分解炉	BJ法	流動床法	管状炉法
	シランガス			
ガス精製法	三塩化珪素法	Hemlock法		
		トクヤマ法		トクヤマ-VLD法
		Wacker法	Wacker-流動床法	
		三菱ポリシリコン法		
	MEMC(Merano)法			
	モノシラン法	SGS法	SGS-流動床法	Degussa法
		MEMC(Pasadena)法		
	四塩化珪素法			NEDO亜鉛還元法
固体精製法	金属珪素	NEDO熔融精製法		

斜線: 半導体用多結晶シリコンメーカーとその製法  
太字: 開発中の太陽電池用多結晶シリコンの製法

(2) 更に熱効率のよい管状炉を使用する(トクヤマ-VLD 法、Degussa 法)。

各還元/分解炉の模式図を図 7 に示す。図中、BJ 法は、半導体用ポリシリコンに使用される。流動床法は、半導体用及び太陽電池用への検討に使用され、管状炉法は、太陽電池用への検討に使用されている。

(3) 三塩化珪素やモノシランよりも安価に入手できる四塩化珪素を原料として使用する (NEDO 亜鉛還元法) [7] 。

(4) 化学精製法では、三塩化珪素やモノシランを媒介して高純度化するために反応・精製設備を要し、設備費やエネルギー消費が莫大となるので、物理精製法(冶金法)で純化を追求する(NEDO 熔融精製法[8]、Dow Corning 法、NS ソーラーマテリアル法、等)。

詳細は不明であるが、多くは、1970 年代のオイルショックを契機に推進された太陽電池用多結晶シリコンの開発の結果がベースとなっているものと推測される。

多結晶シリコン生産は、エネルギー多消費型のプロセスであると同時に、化学精製法ではいずれのプロセスに

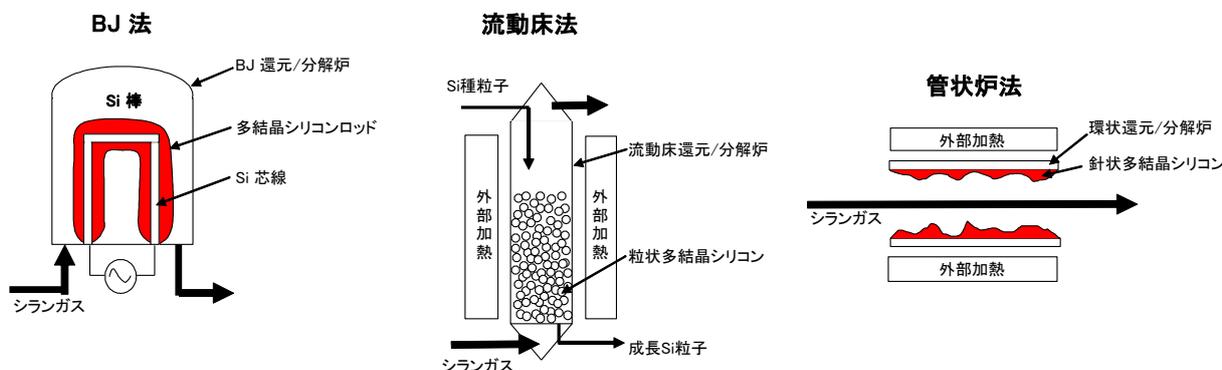


図 7. 各還元/分解炉の模式図

においても多量の副生物が発生する。これらの課題解決に向けて、近年の太陽電池市場の拡大を背景に、多くの開発が急ピッチで進められており、今後の商業化に対して大いに期待が寄せられている。

#### 4. おわりに

以上述べてきたように、多結晶シリコンの生産、特に現在主流となっている Siemens 法では、多結晶シリコンの製造や副生する四塩化珪素の有効利用には、多量かつ高純度の水素を使用する。これを安定的に使用できる事業環境は、多結晶シリコン事業を行う上での大きな要素となっている。また、多結晶シリコン製造以外のエピタキシャルウェハーの製造や、CVD での回路の作成でも、高純度水素の純度は重要な因子となっている。同時に太陽電池用多結晶シリコンが今後急激に増加してくることからも高純度水素の需要も益々増大するものと思われる。

#### 参考文献

- [1] レアメタルニュース、1、No2339、2008
- [2] 水間基一郎、日本鉱業会誌、第100巻、160 (1984)
- [3] Yaws, C. L., et. al., "New Technologies for Solar Energy Silicon: Cost Analysis of BCL Process," Solar Energy, Vol.24, November 28, 359-65 (1980)
- [4] 福岡正雄、水素エネルギーシステム、Vol.28、No1、18 (2003)
- [5] 本宮達彦、サンシャインジャーナル、Vol.4、No1・2、10 (1983)
- [6] Union Carbide Corporation: "feasibility of the Silane Process for Producing Semiconductor-Grade Silicon", Final Report( Phase I and II) . DOE/JPL/954334-10 (1979)
- [7] 化工日報、2005年10月27日
- [8] NEDONEWS-Vol.18-166-feature 1-5