

論文の内容の要旨

論文題目 Si-Al 融液を用いた Si の低温凝固精製に関する物理化学

氏名 吉川 健

21 世紀に入り再生可能な新エネルギーは普及促進が図られ、中でも太陽光発電は急速な成長を遂げている。しかしその成長の中核である多結晶 Si 系太陽電池は従来原料を半導体産業で発生するスクラップ Si に依存し、著しい成長に対し原料供給不足の懸念が生じており、一方太陽電池普及促進へ向け原料のさらなる低コスト化も望まれている。そこで本研究では太陽電池用 Si 原料低コスト供給へ向け、Si-Al 融液による Si 低温凝固精製法を検討するため、同精製法の物理化学的調査を行った。

第 1 章では多結晶 Si 太陽電池の急成長による太陽電池用 Si 原料供給不足の懸念及び高コストを挙げ、太陽電池用 Si 原料の低コスト製造プロセス構築の必要性を述べた。また Si 中不純物元素の熱力学的温度挙動に焦点を当て、Si-Al 融液を用いた Si 低温凝固精製による効率的 Si 精製の可能性を挙げた。

第 2 章では Si-Al 融液による凝固精製時の Si 中 Al 濃度を正確に把握するため、TGZM 法を用いて 1016 ~ 1622K における Si 中 Al の固溶度の測定を行った。EPMA、ホール測定の両測定法により Si 中 Al 濃度を正確に定量し、これを基に固体 Si 中 Al の活量係数を次式のように得た。

$$RT \ln \gamma_{\text{Al}(s) \text{ in solid Si}}^{\circ} = 93200 (\pm 1000) - 14.5 (\pm 0.8) T$$

固溶度の測定結果より、Si-Al 融液による凝固精製後の Si が太陽電池用許容 Al 濃度を満たすためには、さらなる Al 除去の必要性が明らかとなった。

第 3 章では Si-Al 基融液による Si の凝固精製における精製 Si 中 Al 混入量低減のため、液相中で Al と強い親和力を示す Cu に着目し、精製 Si への Cu 添加による Al 混入量低減ならびに Cu による汚染の調査を行った。1273K、1373K において熔融 Pb との平衡法により Si-Al-Cu 融液中 Al、Cu の活量を測定した結果、融液への Cu の添加により融液中 Al の活量係数の減少傾向が得られ、Si-Al 融液による精製後の Si 中 Al 混入量を融液中 Al の希釈効果以上に低減が可能であると期待された。また得られた活量に基づき、Si-Al-Cu 融液の混合ギブスエネルギーを検討した結果、Si-Al-Cu 三元系等温断面図中低 Si 濃度域で Al、Cu の等活量曲線が密となり、より低温で融液に Cu を添加した際活量係数の減少効果の増大を確かめた。

1173 ~ 1373K において TGZM 法を用いて Si-Al-Cu 融液と平衡する固体 Si 中 Al 溶解度を測定した結果、融液中 Cu 濃度増加に伴い固体 Si/融液間の Al 分配比の減少から、上記融液中活量測定の結果と同様に融液への Cu 添加により、精製 Si 中 Al 混入量の効率的減少が可能であることが示された。

1273K、1373K での Cu の拡散実験により Si-Al-Cu 融液と平衡する固体 Si 中 Cu の溶解度を測定した。

融液への Cu 添加による Si への Cu の混入量が数 ppma であり、Cu のゲッターリング処理での除去を勘案し、その汚染が十分に小さいことを確かめた。また Si 中 Cu の固溶度の測定結果より、固体 Si 中 Cu の活量係数を以下のように求めた。

$$RT \ln \gamma_{\text{Cu}(s) \text{ in solid Si}}^{\circ} = 162,000 (\pm 3,000) - 39.6 (\pm 2.5) T \quad (\text{J/mol})$$

第 4 章では Si 中平衡分配係数が 0.35 と大きく冶金学的 Si 精製プロセスを困難とする P の Si-Al 融液による Si の凝固精製での除去を検討した。SiO₂-P₂O₅ フラックスからの P 供給による固体 Si/Si-P 平衡実験により、1423~1673K における Si 中 P の固溶度を測定し、固体 Si / Si-P 融体間の P 分配比より求めた固体 Si 中 P の活量係数に負の温度依存性が確認されたことから、低温での異相分配による効率的 P 除去の可能性を確かめた。また 1173~1373K で AIP の Si-Al 融液中溶解度測定を行い、融液中 Al 濃度増加による P の活量係数の減少を確認し、Al による合金化は融液中 P を安定化し、凝固精製に有利であることを示した。

Si-Al 融液による凝固精製での P 除去効果の把握のため、TGZM 法による固体 Si/Si-Al 融液間の P 分配比の測定を行った。P 無限希薄状態での固体 Si/Si-Al 融液間の P 分配比を 0.12 (1373 K)、0.085 (1273 K)、0.061 (1173 K) と決定し、Si 中平衡分配係数より小さいことから Si-Al 融液による凝固精製が P 除去に有効であることを確かめた。得られた分配比を基に、MG-Si を 1273K での液相線組成となるよう Al で合金化し、共晶温度まで冷却・凝固する過程での Si 中 P 除去の推算を行い、97%以上 P が除去されることを推定した。

第 5 章では Si 中平衡分配係数が 0.8 と大きく、Si 精製プロセスを複雑化する B の Si-Al 融液による精製に関する調査を行った。調査項目は Si-Al 融液中 B の熱力学的性質把握のための熔融 Al 中、Si 中 B の熱力学的性質の調査、Si-Al 融液による B の凝固精製効果の把握、融液中 B の析出相の把握、ならびに B と安定な化合物 TiB₂ を形成する Ti の融液への添加による B 除去の検討である。

熔融 Al 中 1373~1573K での TiB₂ の溶解度、1273~1623K での Al₃Ti の溶解度を測定し、無限希薄状態における熔融 Al 中 B、Ti の活量係数をそれぞれ次のように求めた。

$$\bar{G}_{\text{Ti}(l) \text{ in molten Al}}^{\text{ex*}} = RT \ln \gamma_{\text{Ti}(l) \text{ in molten Al}}^{\circ} = -95,800 (\pm 790) + 24.5 (\pm 0.70) T \quad (\text{J/mol})$$

$$\bar{G}_{\text{B}(l) \text{ in molten Al}}^{\text{ex*}} = RT \ln \gamma_{\text{B}(l) \text{ in molten Al}}^{\circ} = 18,600 (\pm 1100) \quad (\text{J/mol})$$

1693、1773K での熔融 Si-Si₃N₄-BN 間の平衡実験により、無限希薄状態における熔融 Si 中 B の液体基準での活量係数を次のように得た。

$$RT \ln \gamma_{\text{B}(l) \text{ in molten Si}}^{\circ} = -9,290 (\pm 3,770) + 16.7 (\pm 2.13) T \quad (\text{J/mol})$$

1373~1573K において Si-Al 融液とホウ化物相の平衡の調査を行い、融液との平衡相を AIB₁₂ 固溶体と特定した。これより Si-Al 融液を凝固した際析出するホウ化物相は AIB₁₂ もしくは低温安定相の AIB₂ である可能性が高く、いずれも酸分解が容易なことから、融液への B の濃縮、凝固後の酸洗浄での B 除去が有効なことが示された。

Si-Al 融液による B の凝固精製効果を熱力学的に把握するため、TGZM 法により 1273~1473K での固体 Si/Si-Al 融液間の B 分配の調査を行った。B 無限希薄状態での固体 Si/Si-Al 融液間の B 分配比を 0.49(1473 K)、0.32 (1373 K)、0.22 (1273 K) と決定し、固体 Si/Si-Al 融液間の B 分配比は小さいことを確かめた。また固体 Si 中無限希薄状態における B の活量係数を次式のように決定し、その負の温度依存

性より低温での異相分配による Si 中 B 除去の有効性を明らかにした。

$$RT \ln \gamma_{B(s) \text{ in solid Si}}^{\circ} = 75,600 (\pm 3,100) - 23.5 (\pm 2.1) T \quad (\text{J/mol})$$

Si-Al 融液への Ti 添加による TiB_2 としての B 除去法に関し、1173K、1273K において液相線近傍の融液組成の Si-Al 融液への Ti 添加による B 除去を確認し、 TiB_2 溶解度を以下に求めた。

$$X_{\text{Ti in Si-Al melt}} X_{\text{B in Si-Al melt}}^2 = 2.4 \times 10^{-12} (1273\text{K, Si-60at\%Al}), 9.8 \times 10^{-14} (1173\text{K, Si-65at\%Al})$$

Si-Al 融液への Ti 添加・凝固による B 除去の検討のため、MG-Si からの由来量もしくはその数倍量の B、Ti を含む Si-55.0at%Al 融液(液相線温度 1273K)の高周波加熱装置での冷却・凝固実験を行った。適切な Ti 添加量により精製 Si への Ti の混入を 1ppma 前後に抑え、B の数 ppma までの低減に成功した。また MG-Si に由来する Ti 添加量でも B 濃度低減に有効なことが示された。

第 6 章では Si-Al 融液を用いた Si の低温凝固精製における不純物除去の検討のため、固体 Si / Si-Al 融液間の固液分配比を調査した。1073~1473K における固体 Si / Si-Al 融液間の分配比は Si 中平衡分配係数より小さく、通常の Si 凝固精製と比べ Si-Al 融液を用いた Si 低温凝固精製法はより不純物除去に有効なことを明らかとした。

第 7 章では Si-Al 融液を用いた Si 凝固精製の高効率化の検討、及び本凝固精製法を軸とした Si 製造プロセスの提案への検討を行った。本凝固精製法において精製 Si 粒の回収には凝固 Si 粒に付着する共晶 Al-Si 部の酸除去が必要であり、酸除去工程効率化のため Si-Al 融液からの凝固 Si の高密度回収が重要となる。そこで Si 回収に関し浮力、電磁気力の利用による検討を行い、浮力の利用に際しては凝固 Si 粒間のネットワーク組織により、浮上分離を得られなかった。一方、電磁気力の利用では高周波磁場印加時の電磁アルキメデス力により Si-Al 融液の底部に Si 密集組織の形成を可能にした。さらに、同効果及びジュール効果の不均一性の利用により、Si-Al 融液を用いた連続的 Si 凝固処理に成功し、凝固精製法の基盤を確立した。

除去課題元素として Fe、Ti、Al、B、P を添加した模擬 MG-Si の Si-Al 融液を用いた Si 凝固精製試験を行い、本精製法での精製効果を確認した。この知見を基に Si-Al 融液を用いた Si 凝固精製→真空溶融精錬→Si 一方向凝固精製プロセスでの不純物除去を検討し、効率的精製が可能であることが明らかとなった。これにより低コスト太陽電池用 Si 原料製造プロセスを提案した。